

Aus der Klinik für Zahnerhaltung, Parodontologie und Präventive Zahnheilkunde,
Universitätsklinikum des Saarlandes, Homburg/Saar
Direktor: Prof. Dr. M. Hannig

***In vitro* Untersuchungen von Adhäsivapatitpasten an Schmelz und Dentin**

Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Zahnheilkunde
**der Medizinischen Fakultät
der UNIVERSITÄT DES SAARLANDES**

2021

vorgelegt von
Kim Anna Maria Hennrich
geb. am 06.09.1993 in Völklingen

Tag der Promotion: 18.08.2021

Dekan: Univ. Prof. Dr. med. Michael D. Menger

1. Berichterstatter: Prof. Matthias Hannig
2. Berichterstatter: Prof. Matthias Karl

Widmung

Für meine Eltern und Patrick.

Das ist ein weites Feld

Theodor Fontane, Effi Briest 1896

Inhaltsverzeichnis

1	ZUSAMMENFASSUNG	1
1.1	Deutsche Zusammenfassung.....	1
1.2	Abstract	2
2	Einleitung	4
2.1	Die Zahnhartsubstanzen - Zahnschmelz als Rarität.....	4
2.1.1	Die Entstehung von Zahnschmelz und Dentin	4
2.1.2	Eigenschaften des Zahnschmelzes.....	5
2.1.3	Eigenschaften des Dentins.....	5
2.2	Literaturübersicht	6
2.2.1	Überblick über die nanotechnologischen Verfahren zur Schmelzregeneration & die Rolle von Apatitpasten	6
2.2.2	Eigenschaften von Nano-HAP Pasten	9
2.2.3	Die Entwicklung von Adhäsivsystemen und der derzeitige Stand der Universaladhäsive.....	13
2.2.4	Mechanische Eigenschaften von Universaladhäsiven & der Einfluss des gewählten Ätzmodus	20
2.2.5	Modifizierte Universaladhäsive.....	21
2.2.6	Die Entwicklung von Adhäsivapatitpasten.....	22
2.3	Fragestellung.....	25
3	MATERIAL UND METHODEN	26
3.1	Material	26
3.1.1	Prüfkörperherstellung	26
3.1.2	Adhäsive	27
3.1.3	Hydroxylapatitpulver.....	28
3.2	Methoden	29
3.2.1	Lagerung der Prüfkörper	29

3.2.2	Kennzeichnung der Proben.....	29
3.2.3	Festlegung der Mischungsverhältnisse	29
3.2.4	Herstellung der Adhäsivapatitpasten	32
3.2.5	Applikationstechnik.....	32
3.2.6	Konditionierung der Prüfkörper	33
3.2.7	Lichtpolymerisation.....	33
3.2.8	Herstellung der Bruchpräparate.....	34
3.2.9	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung & EDX-Analyse.....	35
3.2.10	Thermocycling.....	35
3.2.11	Säuretoleranztest, Politur, Airlscaling (SPA)	35
3.3	Versuchsablauf.....	37
3.3.1	Versuchsteil 1: Adhäsivapatitpasten auf Schmelzprüfkörpern.....	37
3.3.2	Versuchsteil 2: Adhäsivapatitpasten auf Dentinprüfkörpern.....	42
4	ERGEBNISSE	44
4.1	Applikationstechnik der Adhäsivapatitpasten.....	44
4.2	Versuchsteil 1: Adhäsivapatitpasten auf Schmelzprüfkörpern	45
4.2.1	Vorversuche mit Adhäsivapatitpasten	45
4.2.2	Versuchsreihe 1: Adhäsivapatitpasten mit Kalident.....	49
4.2.3	Versuchsreihe 2: Adhäsivapatitpasten mit HAP1	72
4.2.4	Versuchsreihe 3: Adhäsivapatitpasten mit FAP1	99
4.3	Versuchsteil 2: Adhäsivapatitpasten auf Dentinprüfkörpern	127
4.3.1	Versuchsreihe 1: Adhäsivapatitpasten mit Kalident und HAP1.....	127
4.3.2	Versuchsreihe 2: Adhäsivapatitpasten mit HAP1 auf reinen Dentinprüfkörpern	146
4.4	Ergebnisse der EDX Analysen.....	149
4.4.1	Nachweis von Apatit-Material.....	149
4.4.2	Vergleich des Calcium-Phosphat Gehalts	152

5	DISKUSSION	154
5.1	Material und Methoden.....	154
5.1.1	Prüfkörper	154
5.1.2	Herstellung der Bruchpräparate	154
5.1.3	REM/EDX	155
5.1.4	Konditionierung.....	155
5.1.5	Hydroxylapatite	157
5.1.6	Adhäsive	157
5.1.7	Mengenbestimmung	160
5.1.8	Applikationsform.....	160
5.2	Ergebnisse Versuchsteil 1: Adhäsivapatitpasten auf Schmelzprüfkörpern	161
5.2.1	Thermocycling.....	162
5.2.2	Säuretoleranztest, Politur, Airtscaling (SPA)	163
5.3	Ergebnisse Versuchsteil 2: Adhäsivapatitpasten auf Dentinprüfkörpern	166
5.4	Schlussfolgerung und Ausblick	168
6	LITERATURVERZEICHNIS	171
7	DANKSAGUNG	183
8	LEBENS LAUF	184
9	ANHANG	187
9.1	Abkürzungsverzeichnis.....	187
9.2	Materialliste	189

1 Zusammenfassung

1.1 Deutsche Zusammenfassung

In der vorliegenden *in vitro* Untersuchung wurde der Frage nachgegangen, ob sich aus Universaladhäsiven und Hydroxylapatitpulvern Adhäsivapatitpasten (AAP) herstellen lassen, die einen dauerhaften, chemischen und mikromechanischen Verbund zu den Zahnhartsubstanzen eingehen. Die Nanoapatitpartikel werden über das 10 MDP Monomer homogen in die Adhäsivmatrix eingebunden. Verbliebenes 10 MDP stellt dann einen Verbund zum nativen Hydroxylapatit her. Das Ziel dieser Studie war die Überprüfung der Umsetzbarkeit dieser Idee sowie die Weiterentwicklung von Adhäsivapatitpasten.

Auf Grundlage der experimentellen Adhäsivapatitpasten wurden neuartige Adhäsivapatitpasten hergestellt und auf Schmelz- und Dentinprüfkörper aufgetragen. Die Prüfkörper stammen von extrahierten und kariesfreien, humanen Molaren, Prämolaren und Frontzähnen. Zur Applikation wurden zwei unterschiedliche Nanohydroxylapatite und ein Nanohydroxylfluorapatit mit jeweils vier verschiedenen Universaladhäsiven zu einer homogenen Paste vermischt, auf die polierten und mit 35%iger Phosphorsäure konditionierten Schmelz- und Dentinprüfkörper einmassiert und polymerisiert. Zum Vergleich wurden die Pasten auch auf polierte und nicht vorgeätzte Prüfkörper aufgetragen. Die morphologische Untersuchung der AAP erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskop und EDX-Analyse. Hierbei wurden die Oberflächenbeschaffenheit und die Homogenität der Pasten sowie der mikromechanische Verbund zu Schmelz und Dentin untersucht. Anschließend wurden an den Schmelzprüfkörpern verschiedene Oberflächenbearbeitungen durchgeführt. Zudem wurden die Säuretoleranz der AAP und der Einfluss von Thermocycling hinsichtlich Oberflächenveränderungen und des Verbundverhaltens zum Zahnschmelz untersucht.

Erkennbar war nicht nur eine gute und feste Verankerung der AAP an Zahnhartsubstanzen, sondern eine noch bessere Verankerung des Hydroxylapatits am Schmelz durch die Penetration der Paste in die geätzten Schmelzprismen. Darüber hinaus gelang erstmalig eine mikromechanische Verankerung der AAP an Dentin in Form gefüllter Tubuli. Die Homogenität der AAP – ein weiterer entscheidender Parameter – konnte zudem durch die Auswahl einer geeigneten Pulver- und Flüssigkeitsmenge sowie die Art der Anmischung und Applikation wesentlich gesteigert werden. Die verschiedenen Pasten erwiesen sich als weitgehend tolerant gegenüber Säure sowie

Airscaling und zeigten eine gute Polierfähigkeit. Nach 3000 Zyklen Thermocycling zeigten alle AAP einen stabilen Verbund zum Zahnschmelz.

Die Entwicklung der beschriebenen AAP ist innovativ und bisher noch nicht publiziert. Bei geeigneter Härte und Oberflächenbeschaffenheit ist ein klinischer Einsatz als potentiell regeneratives Material für Unterfüllungen als indirekte bzw. direkte Überkappung zum Schutz der Pulpa, auf Wurzelkanalfüllungen oder zur Therapie der Molaren-Inzisiven-Hypomineralisation (MIH) denkbar. Ebenso könnten die Pasten als Versiegelungsmaterial bei Rezessionen oder Erosionen sowie initialen kariösen Läsionen Anwendung finden. Hierfür sind jedoch weitergehende Versuche zur Verbesserung der Oberfläche hinsichtlich Glätte und Polierbarkeit sowie der Aussetzung in oralem Biofilm, Speichel und Blut notwendig.

1.2 Abstract

The present in-vitro study investigated whether universal adhesives and hydroxyapatite powders can be used to produce adhesive apatite pastes (AAP) that form a durable chemical and micromechanical bond with the tooth structure. The nanoapatite particles would be homogeneously bound into the adhesive matrix via the 10-MDP monomer. The remaining 10-MDP then forms a bond with the native hydroxyapatite. The aim of this study was to test the feasibility of this idea and to further develop adhesive apatite pastes.

Based on the experimental adhesive apatite pastes, novel adhesive apatite pastes were produced and applied to enamel and dentine test specimens. The test specimens were taken from extracted and caries-free human molars, premolars and anterior teeth. For application, two different nanohydroxyl apatites and one nanohydroxyl fluorapatite were mixed with four different universal adhesives each to form a homogeneous paste, massaged onto the polished enamel and dentine test specimens conditioned with 35% phosphoric acid and polymerised. For comparison, the pastes were also applied to polished and not pre-etched test specimens. The morphological examination of the AAP was carried out using a scanning electron microscope and EDX analysis. The surface quality and homogeneity of the pastes and the micromechanical bond to enamel and dentine were examined. Subsequently, various surface treatments were carried out on the enamel test specimens. In addition, the erosion resistance of the AAP and the influence of thermocycling on the bonding behaviour to the dental enamel were investigated.

Not only was a good and firm bond to the tooth hard substances discernible, but also an even better anchoring of the hydroxyapatite to the enamel through the tight penetration of the paste

into the etched enamel prisms. Furthermore, for the first time, a micromechanical anchoring of the AAP to dentine in the form of filled tubules was achieved. The homogeneity of the AAP - a further decisive parameter - could also be significantly increased by selecting a suitable quantity of powder and liquid and the type of mixing and application. The different pastes proved to be largely tolerant to acid as well as airscaling and showed good polishing properties. After 3000 cycles of thermocycling, all AAP showed a stable bond to the enamel.

The development of the described AAP is innovative and has not yet been published. With suitable hardness and surface condition a clinical application as a potentially regenerative material for base as indirect or direct capping to protect the pulp, on root canal fillings or for the therapy of molar incisor hypomineralisation (MIH) is conceivable. The pastes could also be used as a sealing material for recessions or erosions as well as initial carious lesions. However, further trials are necessary to improve the surface in terms of smoothness and polishability as well as exposure to oral biofilm, saliva and blood.

2 Einleitung

2.1 Die Zahnhartsubstanzen - Zahnschmelz als Rarität

2.1.1 Die Entstehung von Zahnschmelz und Dentin

Die menschliche Zahnentwicklung zählt zu den ältesten komplexen Biomineralisationsprozessen der Gewebe von Wirbeltieren und beginnt bereits im zweiten Embryonalmonat (Arnold 2006). Bis zum zwölften Lebensjahr können bei einem Menschen 52 Zähne ausgebildet werden. Ausgehend vom odontogenen Epithel entsteht zunächst ein Zahnkeim, welcher aus dem ektodermalen Schmelzorgan sowie dem Zahnsäckchen und der Zahnpapille besteht. Das Schmelzorgan wird anfangs von Gefäßen der Zahnpapille ernährt und entfernt sich im Laufe der Entwicklung vom odontogenen Epithel. Aus dem Zahnsäckchen, welches die Papille und das Schmelzorgan umgibt, entwickelt sich das Parodont. Innerhalb des Schmelzorgans wird ein äußeres und inneres Schmelzepithel unterschieden, dazwischen befindet sich die Schmelzpulpa. Vor der Bildung der Zahnhartsubstanz differenzieren sich die Zellen des inneren Schmelzepithels zu Vorläuferzellen (Präameloblasten) der späteren Schmelz bildenden Zellen (Ameloblasten). Induziert wird dies durch die Mesenchymzellen der Papille, welche wiederum selbst durch die Ausschüttung von Wachstumsfaktoren, wie „bone morphogenetic protein“ und „fibroblastic growth factor“ (BMP und FGF), eine Differenzierung zu Präodontoblasten erfahren. Diese andauernde wechselseitige Wirkungsbeziehung ist letztlich verantwortlich für die Entstehung von Schmelz und Dentin: Durch die Verdickung der Membrana praeformativa kommt es zur Weiterentwicklung der Präodontoblasten zu Odontoblasten, die Prädentin bilden, welches wiederum zur Induktion der sekretorischen Ameloblasten führt. Wird das Prädentin mineralisiert, beginnen die Ameloblasten mit der Sekretion von Zahnschmelz, der auf der äußeren Seite des Dentins abgelagert wird und dieses kappenartig umwächst (Schmelz-Dentin-Grenze). Ameloblasten und Odontoblasten bewegen sich während der Zahnentwicklung in entgegengesetzte Richtungen. Der Prozess der Schmelzbildung wird in vier verschiedene Phasen eingeteilt: Die Sekretion der organischen Matrix mit der Bildung des Kristallkeims, die Kontrolle des Kristallwachstums, der Abbau der organischen Matrix und schließlich der Reifevorgang des Schmelzkristalls (Lüllmann-Rauch und Paulsen 2012). In der Folge verschwindet die Schmelzpulpa und das äußere Schmelzepithel verwächst mit dem inneren Schmelzepithel. Ähnlich verhält es sich mit der Zahnpapille, die durch die Dentinbildung eingeengt wird und als Zahnpulpa verbleibt (Hellwig *et al.* 2011). Im Gegensatz zur Dentinbildung kann Zahnschmelz nicht zeitlebens gebildet oder erneuert werden (Lüll-

mann-Rauch und Paulsen, 2012). Aufgrund dieser Besonderheit gewann die Regeneration von humanem Zahnschmelz bzw. die Generation von synthetischem Zahnschmelz seit Mitte des 20. Jahrhunderts erhöhte Aufmerksamkeit in der zahnmedizinischen Forschung.

2.1.2 Eigenschaften des Zahnschmelzes

Der menschliche Zahnschmelz besitzt eine Härte von 250-350 KHN und gilt als die härteste Substanz des menschlichen Körpers. Nach der Amelogenese ist der Zahnschmelz frei von Zellen, Blut- und Nerven Gefäßen und kann daher nicht neu gebildet werden. Zahnschmelz besteht zum größten Teil aus anorganischer Substanz, wie Kalzium, Phosphor, Karbonat, Magnesium und Natrium (93 - 98%), Wasser (1,5 - 4%) sowie Proteinen und Lipiden. Den Hauptbestandteil bildet Hydroxylapatit, wobei hierbei keine reine Form, sondern ein Mischkristall aus Calciumphosphaten vorliegt. Histologisch betrachtet besteht Zahnschmelz aus Hydroxylapatitkristalliten. Ein einzelner Kristallit weist einen hexagonalen Querschnitt auf und ist ca. 160 nm lang und 40 nm breit. Diese Werte unterliegen jedoch einer starken Schwankung, je nach Eruptionsphase des Schmelzes. Tausende Apatitkristallite bilden Schmelzprismen, deren Verlauf wellenförmig ist. Der Querschnitt der Prismen zeigt sich in verschiedenen Formen, von denen der Schlüssellochtyp, der Hufeisentyp und der zylindrische Typ die drei häufigsten darstellen (Hellwig *et al.* 2013). Die interprismatische Substanz besteht ebenfalls aus Schmelzkristalliten. Prismenfreier Schmelz ist bei Milchzähnen, in den Fissuren und im zervikalen Schmelzbereich zu finden. Die Anordnung der Schmelzprismen richtet sich nach der Funktion des Zahnes (Arnold 2006).

2.1.3 Eigenschaften des Dentins

Das Dentin besteht ebenfalls hauptsächlich (70%) aus anorganischem Material (Phosphat, Kalzium) und Kollagenfibrillen (Kollagen Typ 1). Die Calciumphosphatkristallite sind jedoch kleiner und dünner als im Schmelz und liegen ungeordnet vor. Aufgrund der verbleibenden Odontoblastenfortsätze nach der Odontogenese ist Dentin ein lebendes Gewebe. Die Fortsätze befinden sich, von Flüssigkeit umgeben, in den Dentintubuli. Die Anzahl dieser Tubuli nimmt zur Pulpa hin zu und variiert je nach Alter der Zähne. Die Dentintubuli sowie ihre Kanalwände werden von peritubulärem Dentin bedeckt. Zwischen den Tubuli befindet sich intertubuläres Dentin, welches weniger Hydroxylapatit enthält (Hellwig *et al.* 2013).

In den letzten zehn Jahren widmet man sich zunehmend der Herstellung von schmelzähnlichen Biomaterialien und der Entwicklung von Methoden, um künstlichen Zahnschmelz zu erschaffen. Im Zuge dessen wächst auch der Stellenwert der Zahnerhaltung – Minimalinvasivität gilt als neuer Leitsatz bei der Kariesexkavation, um möglichst viel Zahnhartsubstanz zu schonen.

Die Anwendung von Wirkstoffen wie Fluorid (F), Calcium-Phosphat (CP) und Hydroxylapatit (HAP) zur Steigerung der Remineralisationsfähigkeit des Zahnschmelzes zählt zu wichtigen Präventionsmaßnahmen, um eine Ausbreitung von Karies zu vermindern. Dabei unterliegen diese Substanzen einem stetigen innovativen Wandel aus optimierenden Modifizierungen. Es gibt aktuell jedoch noch kein etabliertes Verfahren oder Material, welches Zahnschmelz organisch oder anorganisch regenerieren oder synthetischen Zahnschmelz auf der Zahnoberfläche dauerhaft befestigen kann.

2.2 Literaturübersicht

2.2.1 Überblick über die nanotechnologischen Verfahren zur Schmelzregeneration & die Rolle von Apatitpasten

Die limitierte Produktion von Zahnschmelz durch die Ameloblasten innerhalb der Zahnentwicklung ist zum Ausgangspunkt für die Entstehung eines weiten naturwissenschaftlichen und zahnmedizinischen Forschungsfeldes geworden. Die Regeneration von humanem Zahnschmelz wird in zelluläre und azelluläre Methoden differenziert.

Zelluläre Schmelzregeneration

Die zellbasierte Schmelzregeneration nutzt vor allem den Einsatz von Stammzellen, Wachstumsfaktoren und Gerüsten (Howard *et al.* 2008). Die profane Kultivierung von Ameloblasten zur Nachahmung einer *in vitro* Schmelzsekretion hatte aufgrund der Ausrichtung ihrer Zellorganellen in der Vergangenheit geringen Erfolg. Ameloblasten sind spezialisierte Epithelzellen, die, im Gegensatz zu anderen humanen Epithelzellen, den Zellkern am basalen und den Golgi Apparat am apikalen Ende tragen. Vermutlich liegt hier die Ursache für die schwierige Gewinnung einer Zellkultur. Auch die komplexen Zusammenhänge der Ameloblastenbewegungen sowie die epithelial-mesenchymalen Interaktionen, die für die Anordnung der Kristallprismen eine Rolle spielen, gelten bisher als weitgehend unerforscht und stellen (noch)

eine Herausforderung für die Generierung von Zahnschmelz (Pandya *et al.* 2018) dar. Daher gelten die Induktion von nichtdentalen Epithelzellen oder ihre Differenzierung zu Ameloblasten als vielversprechendere Ansätze zur Schmelzregeneration (Zheng *et al.* 2013, Zhang *et al.* 2017). So gelingt es bereits *in vitro* mittels Assoziation von Knochenmarkzellen und dentalen Epithel- und Mesenchymzellen eine vollständige Zahnkrone herzustellen (Hu *et al.* 2006, Liu *et al.* 2013). Daneben können humane embryonale Epithelstammzellen (hESCs) als potentiell regenerative Quelle für die Zellinduktion durch Genmanipulation und Rekombination dienen (Jayasudha *et al.* 2014, Xu *et al.* 2015, Li *et al.* 2019). Dabei scheint vor allem das „bone morphogenetic protein 4“ (BMP4) durch die Beeinflussung des WNT Signalweges positiv auf die Differenzierung von hESCs zu wirken (Li *et al.* 2019). Dies gilt aktuell für die *in vivo* Schmelzregeneration als zukunftsweisender Ansatz (Pandya *et al.* 2018).

Azelluläre Schmelzregeneration

Seit dem Jahr 2000 prägt der Begriff der „Nano-Zahnmedizin“ die Untersuchungen um verbesserte dentale Werkstoffe und die Entwicklung von neuartigen Nanomaterialien (Himanshu 2015). Neben zahlreichen nanotechnologischen Verfahren zur Herstellung von synthetischem Hydroxylapatit entstanden vielversprechende, biomimetische Strategien zur Kristallisation und Aggregation von Apatiten (Hannig und Hannig 2012), welche auf der Abbildung 2.1 übersichtlich dargestellt werden. In der Nanotechnologie existieren zwei Haupttechniken: Die „top down“ (engl. „von oben nach unten“) Nanotechnologie beschreibt Verfahren, in denen durch mechanische Zerkleinerung Nanopartikel entstehen. Die „bottom up“ (engl. „von unten nach oben“) oder molekulare Nanotechnologie (MNT) dient der Selbstorganisation von organischen oder anorganischen Strukturen (Iqbal *et al.* 2012).

Als Nanopartikel (griech. „nanos“ = Zwerg) werden Partikel mit einer Größe von 10^{-7} oder kleiner beschrieben (Rogers 2006). Synthetisches Nano-Hydroxylapatit soll eine möglichst große Ähnlichkeit zum natürlichen Zahnschmelz hinsichtlich Größe, kristalliner Morphologie, chemischer Zusammensetzung und physikalisch-chemischen Eigenschaften besitzen (Hannig und Hannig 2014). Zur Herstellung von Nano-Hydroxylapatit sind verschiedene, physikalische Methoden, wie z.B. Sol-Gel-Synthese, Dampf-Diffusions Verfahren, nass-chemische Präzipitation, Aerosol-Pyrolyse, Mikrowellenpräzipitation und Mikroemulsionstechniken bekannt.

Aber auch biochemische Verfahren gewinnen für die Nachahmung einer selbstorganisierten Kristallstruktur zunehmend an Bedeutung. Dabei wird nicht nur versucht einzelne Hydroxylapatitpartikel zu synthetisieren, sondern diese auch in einer organisierten, dreidimensionalen Kristallstruktur darzustellen, die von einer natürlich inspirierten, proteinreichen Matrix umgeben ist. (Hannig und Hannig 2014). So existieren Regenerationsmethoden, die eine dreidimensionale Selbstaggregation von Apatitkristallen oder eine Strukturbildung über selbst organisierte organische Gerüste (Scaffolds) oder Schablonen (Templates) ermöglichen. Zur Selbstaggregation fähig sind Mineralisationslösungen, welche Dendrimere, synthetische Peptide (z.B. P11-4), Gelatine, EDTA oder Amelogenin enthalten – das Schlüsselprotein für die *de novo* Synthese von Hydroxylapatit. Daneben werden auch häufig Surfactants eingesetzt, um die Entstehung von Schmelzprismen aus Hydroxylapatitkristalliten durch Selbstaggregation zu ermöglichen. Sie wirken als umgekehrte Mizellen und verringern die Oberflächenspannung. So wird ermöglicht, dass sich Hydroxylapatit–Nanostäbchen an einer Grenzfläche selbst zu schmelzähnlichen Kristallprismen zusammensetzen (Chen *et al.* 2005).

Mithilfe von Fluorapatitkristallen können neben Kristallprismen auch schmelzähnliche Oberflächen in einem hydrothermischen Verfahren erzeugt werden. Die Kristalle werden hierzu in einer Lösung aus EDTA-Ca-Na₂, NaH₂PO₄H₂O und NaF (Natriumfluorid) gezüchtet und bei 121 °C für bis zu zehn Stunden autoklaviert. Die erzeugten Strukturen zeigen sowohl morphologisch als auch chemisch eine hohe Ähnlichkeit zum nativen Zahnschmelz und erweisen sich als biokompatibel gegenüber dentalen Pulpa Stammzellen (DPSCs) (Chen *et al.* 2006). Ein klinisch anwendbares Verfahren, um diese Kristallfilme aus Nanofluorapatit auf dem nativen Zahnschmelz dauerhaft zu verankern, wurde von den Autoren bisher nicht erörtert.

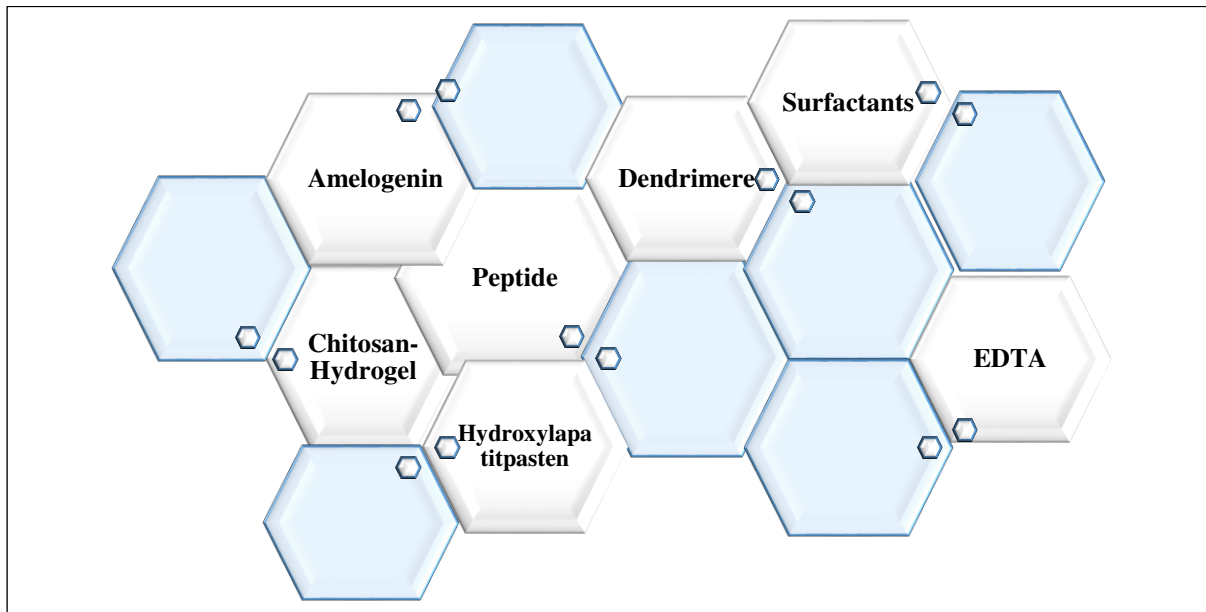


Abb. 2.1: Biomimetische Strategien zur Selbstaggregation von synthetischen Schmelzkristalliten, modifiziert nach Hannig und Hannig 2014.

Remineralisierende Nanohydroxylapatitpasten

Weitergehend stellen seit 2005 remineralisierende Pasten aus Nanohydroxylapatit und Phosphorsäure einen bekannten biomimetischen Ansatz zur azellulären Regeneration von Zahnschmelz dar. Dabei wurde von Yamagishi *et al.* ein fluoridreiches (1%) Hydroxylapatit mit 35%iger H_2O_2 und 85%iger H_3PO_4 Lösung vermischt und die entstandene Paste auf die Schmelzoberfläche mit einer Einwirkzeit von fünfzehn Minuten aufgetragen (Yamagishi *et al.* 2005). Daraufhin ließen sich eindeutige schmelzähnliche Auflagerungen erkennen, die aus 100-400 nm langen und 20-80 nm breiten, zur Zahnfläche geordneten Kristallen bestanden. Es konnte ein dichter, spaltfreier Verbund zur demineralisierten Schmelzoberfläche nachgewiesen werden. Aufgrund der Azidität der Paste wurde eine intraorale Anwendung von den Autoren nicht empfohlen. Bei Untersuchungen von Zink-Carbonat bzw. Carbonat substituierten Hydroxylapatitpartikeln wurde festgestellt, dass Nano-CHA chemisch an die Schmelzoberfläche bindet und die Kristallisationsrate vom Gehalt an Nano-CHA abhängig ist (Lelli *et al.* 2014, Generosi *et al.* 2010, Roveri *et al.* 2009).

2.2.2 Eigenschaften von Nano-HAP Pasten

Nanohydroxylapatit sorgt für eine ähnliche Oberflächenmorphologie wie biologischer Schmelz und weist an frühen kariösen Läsionen einen höheren Mineralgehalt auf (Ca:P ratio)

als 2%iges Natrium-Fluorid (Swarup und Rao 2012). Dabei spielen Größe und Form der Hydroxylapatitpartikel eine entscheidende Rolle („size effect“), denn vor allem 20 nm große nadel- oder kugelförmige Partikel zeigen eine gesteigerte Remineralisationsfähigkeit (Swarup und Rao 2012, Splieth *et al.* 2008, Kuilong *et al.* 2007). Darüber hinaus beeinflusst der pH-Wert die antikariöse und reparierende Wirkung von Nanohydroxylapatit: der Remineralisationseffekt nimmt mit sinkendem pH-Wert (<7,0) zu (Huang *et al.* 2011).

Jedoch zeigt eine weitere *in vitro* Studie, die verschiedene experimentelle Nano-HAP-Pasten an Schmelz und Dentin untersuchte, dass die Nano-Pasten unfähig sind, die Demineralisation zu reduzieren. Ferner findet keine Reaktion zwischen den Pasten und der Zahnoberfläche statt und die Autoren halten Fluorid weiterhin für die fähigste Substanz, um eine Demineralisation zu vermindern. Jedoch stellen sie fest, dass Nanohydroxylapatitpasten einen besseren protektiven Effekt als CPP-ACP-Pasten aufweisen (Comar *et al.* 2013). Zu einer ähnlichen Schlussfolgerung kamen Tschoppe *et al.* für Dentin und Schmelz (Tschoppe *et al.* 2011).

Eine neuere Untersuchung von 2018 vergleicht die Remineralisationsfähigkeit von verschiedenen, experimentellen Nanohydroxylapatitpasten mittels REM- und EDX - Analyse und stellt dabei fest, dass eine 10%ige Nanohydroxylapatitpaste großes Potenzial für die Remineralisationsfähigkeit von demineralisiertem Zahnschmelz birgt. (Vijayasankari *et al.* 2019).

Eine erfolgreichere Remineralisation wird laut einer *in vitro* Studie an Milchfrontzähnen nur durch Nano-Silber-Fluorid erreicht, das im Vergleich zu Nanohydroxylapatit und Natriumfluorid zu einer größeren Steigerung der Oberflächenhärte des Schmelzes führt. Zwischen letzteren lässt sich hierbei kein signifikanter Unterschied feststellen (Nozari *et al.* 2017).

Biokompatibilität und Toxizität

Da das Interesse an Nanohydroxylapatitpasten in den letzten Jahren rasant gewachsen ist und ein hoher Bedarf an klinischen Studien besteht, wird zunehmend die Toxizität und Biokompatibilität der Biomaterialien *in vitro* untersucht. Dabei zeigen aktuelle Studien, dass kein gesundheitliches Risiko bei der oralen Aufnahme von Calcium-Phosphat-haltigen Nanopartikeln besteht, da eine rasche Auflösung durch die Magensäure die systemische Aufnahme verhindert. Auch das Risiko für eine dermale oder mukosale Aufnahme wird als gering eingestuft (Epple *et al.* 2018).

Zahnpasten mit Calciumphosphaten

Neben der Entwicklung von sauren Nanohydroxylapatitpasten wurden zunehmend auch Zahnpasten mit einem variablen Anteil an Nanohydroxylapatit hergestellt. Beginnend mit der Entdeckung eines remineralisierenden, antikariogenen Effekts von Casein-Phosphopeptid amorphem Calciumphosphat (CPP-ACP) (Llena *et al.* 2009) und der internationalen Etablierung von GC Tooth Mousse in der präventiven Zahnheilkunde (Cochrane und Reynolds 2012), wurden viele, verschiedene Pasten und Zahncremes mit Nanohydroxylapatit auf eine ähnliche Förderung der Remineralisation hin untersucht (Talaat *et al.* 2018, Huang *et al.* 2011). Kaseinphosphopeptide bilden unorganisierte Nanostrukturen, um diese für Biomineralisationsprozesse bereit zu stellen (Hannig und Hannig 2010). Dabei entstehen stabile Calcium- und Phosphationenverhältnisse.

CPP-ACP Präparate (z.B. GC Tooth Mousse®) wirken *in vivo* präventiv auf die Schmelzde-mineralisation und unterstützen die Remineralisation von humanem Zahnschmelz (Cochrane und Reynolds 2012). Jedoch lässt sich in ihrer Wirkung kein signifikanter Unterschied zu lokal wirksamen Fluoridpräparaten feststellen (Bailey *et al.* 2009).

Nachdem verschiedene Calciumphosphat- bzw. Apatithaltige Produkte (GC Tooth Mousse®, Biorepair® und elmex Kariesschutz®) auch auf ihre Fähigkeit zur Selbstaggregation von Schmelzkristallen untersucht wurden, konnte z.B. durch Biorepair® keine kristallähnliche Nanoschicht festgestellt werden. Zudem war auch hierbei der Effekt der Remineralisierung nicht besser als durch das Fluoridpräparat (Kensche *et al.* 2016).

Einfluss von Nano-HAP Pasten auf Erosionen und Dentinhypersensibilitäten

Studien, die sich mit dem Einfluss von Nanohydroxylapatit auf dentale Erosionen in Form von kommerziellen Zahnpasten oder als Zusatz in experimentellen Sportgetränken befassen, konnten einen präventiven Effekt feststellen (Poggio *et al.* 2014, Min *et al.* 2011). Man geht davon aus, dass die Mineralauflösung durch Nano-HAP nicht verhindert, jedoch eine Progression der Läsionen verzögert werden kann (Porcelli *et al.* 2015).

Im Hinblick auf einen möglichen Einfluss auf die Dentinhypersensibilität werden zwei Zahncremes in einer klinischen Studie verglichen. Trotz der mehrfach nachgewiesenen effizienten Remineralisierungsfähigkeiten von Nanohydroxylapatit konnte kein signifikanter Unterschied

zwischen 20% Silica Creme und der handelsüblichen, hydroxylapatithaltigen Apadent Pro® Paste festgestellt werden, da beide Produkte die Symptome lindern konnten (Bennett *et al.* 2018). Ähnliche Tendenzen zeigt eine Meta-Analyse auf, die den Einfluss verschiedener Zahnpasten untersucht, die gegen Dentinhypersensibilität wirken. Die Autoren resümieren, dass, mit Ausnahme der Pasten, die amorphes Calciumphosphat und Strontium enthalten alle getesteten Zahnpasten mit desensibilisierenden Wirkstoffen (z.B. Kalium, Zinnfluorid, Kalium und Strontium, Kalium und Zinnfluorid, Calciumnatriumphosphosilikat, Arginin und Nanohydroxylapatit) zu empfehlen sind (Hu *et al.* 2018). Auch Wang *et al.* konnten keine signifikanten Unterschiede bezüglich einer Verbesserung der Sensitivität durch Nanohydroxylapatitpasten (20% Nanohydroxylapatit) feststellen (Wang *et al.* 2016). Ein weiteres aktuelleres Review postuliert, dass durch HAP-haltige Therapeutika eine Verbesserung der Dentinhypersensibilität im Vergleich zu anderen Wirkstoffen erzielt werden kann (de Melo Alencar *et al.* 2019).

Zusammenfassend liegt eine große Anzahl an Studien über die Effekte von Nanohydroxylapatit in der Zahnmedizin vor. Trotz der inkonsistenten Studienlage über seine Bedeutung als Kariostatikum geht die vorherrschende wissenschaftliche Meinung von einer eindeutigen Remineralisationsfähigkeit durch Nano-Hydroxylapatitpasten an den natürlichen Zahnhartsubstanzen aus (Souza *et al.* 2015, Vyavhare *et al.* 2015). Inwiefern dabei auch die Progression einer Demineralisation verhindert wird, bleibt hingegen umstritten (Comar *et al.* 2013). Nach Anwendung der Pasten bilden sich bis zu 30 µm schichtstarke, schmelzähnliche Kristallstrukturen aus, die der nativen Schmelzoberfläche spaltfrei aufliegen und mittels REM schwer zu differenzieren sind (Hannig und Hannig 2014). Dabei entwickelten sich die anfänglich sehr sauren Pasten hin zu pH-neutralen Remineralisierungspasten mit Hydroxylapatitpartikeln (10%) im Nanometerbereich (20 nm), deren Nutzen zur Reparatur von frühen, kariösen Läsionen zwar *in vitro*, jedoch bisher nicht *in vivo* untersucht wurde (Talaat *et al.* 2018, de Carvalho *et al.* 2014, Hannig und Hannig 2012, Wang *et al.* 2012). Ein positiver Effekt auf Erosionen und Dentinhypersensibilität scheint ebenfalls vorzuliegen, jedoch besteht diesbezüglich (noch) keine Überlegenheit gegenüber dem Goldstandard der Fluoride (Bandekar *et al.* 2019, Wang *et al.* 2016, Comar *et al.* 2013). Generell ist ein Trend hinsichtlich einer Entwicklung von Zahnpasten mit Nanohydroxylapatitpartikeln und anderen anorganischen Additiven, die ein hohes Potenzial zur biomimetischen Schmelzregeneration aufweisen, zu verzeichnen. Es fehlen jedoch weiterhin klinische Studien zur Untersuchung ihrer Wirksamkeit (Schlagenhauf *et al.* 2019, Esteves-Oliveira *et al.* 2017).

2.2.3 Die Entwicklung von Adhäsivsystemen und der derzeitige Stand der Universaladhäsive

Die Entwicklung der Adhäsivtechnik fand ihren Ursprung im Jahr 1955, als Buonocore mit Hilfe der Säure-Ätz-Technik der Durchbruch in der konservierenden Zahnheilkunde gelang. Nachdem weitergehend durch Bowen 1962 dentale Füllungsmaterialien auf der Basis von Epoxidharzen erforscht wurden, gewann auch die Untersuchung der Haftung an den Zahnhartsubstanzen an zunehmender Bedeutung. Dies führte zur Entstehung von gegenwärtig acht verschiedenen Generationen von Adhäsivsystemen, welche anhand der Tabelle 2.1 chronologisch aufgezählt werden.

Chronologische Übersicht über die verschiedenen Adhäsivsysteme

Generation des Adhäsivsystems	Entwicklungszeitraum	Angewandte Technik	Verbundmechanismus
Erste	Frühe 1960er	obsolet	Molekulare Interaktion
Zweite	Früher 1980er		Oberflächenbefeuchtungsphänomen und ionische Bindung
Dritte	Späte 1980er	Mehr-Schritt Selektives Ätzen	Bindung zur Schmierschicht des Dentins
Vierte	Früher 1990er	Drei-Schritt Totales Ätzen	Bildung einer Hybridschicht
Fünfte	1990er	Zwei-Schritt Totales Ätzen	Bildung einer Hybridschicht
Sechste	Beginn des 21. Jahrhunderts	Zwei-Schritt Selbstätzend	Bildung einer Hybridschicht
Siebte	Beginn des 21. Jahrhunderts	Ohne Anmischen, Ein-Schritt Selbstätzend	Bildung einer Hybridschicht

Achte	Seit 2010	„all in one“: Totales Ätzen, Selektive Schmelzätzung oder Selbstätzend	Bildung einer Hybridschicht
-------	-----------	--	-----------------------------

Tab. 2.1: Anhand der Tabelle lässt sich die Entstehung der acht Generationen von Adhäsivsystemen mit ihrem chemischen Bindungsmechanismus zur Zahnhartsubstanz und den jeweiligen Applikationsmodalitäten nachvollziehen, modifiziert nach Zhou W. *et al.* 2019.

Die Forschungsergebnisse der 50er Jahre zeigten bereits, dass eine vorherige Säureätzung des Zahnschmelzes zur Freilegung von Schmelzprismen führte, in die ein niedrigvisköses Komposit penetrieren konnte (Buonocore 1955). Diese Verbindungsart wird weitgehend als mikromechanische Verankerung bezeichnet (Heidemann *et al.* 2014).

Der Erfolg der Schmelzhaftung ist grundsätzlich von der Konzentration der verwendeten Phosphorsäure abhängig. So wird eine 30-40%ige Säure empfohlen, um eine geeignete Oberflächenbeschaffenheit herzustellen (Frankenberger und Tay 2005, Van Meerbeek *et al.* 2003). Mit steigender Konzentration kommt es zur Demineralisierung des Zahnschmelzes und zum Ausfall von Kalzium-Phosphat-Präzipitaten, was eine verminderte Haftkraft zur Folge hat (Hellwig *et al.*, 2013).

Der erfolgreiche Einsatz der Säure-Ätz-Technik am Zahnschmelz ließ sich jedoch zunächst nicht auf eine Anwendung am Dentin übertragen. Das hydrophile Dentin kann keinen Verbund zum hydrophoben Komposit herstellen und erfordert die Entwicklung eines Haftvermittlers. Die Schmierschicht („smear layer“), welche nach mechanischer Bearbeitung der Oberflächen von Zahnhartsubstanzen entsteht, erschwerte dabei den Fortschritt der Adhäsivtechnik (De Munck *et al.* 2005)

Generationen von Adhäsivsystemen

1. Generation

In der Forschungsgeschichte - beginnend mit den ersten beiden Generationen, wurde zunächst versucht, eine chemische Bindung zum Calcium der Zahnhartsubstanzen herzustellen.

2. Generation

Ohne vorherige Ätzung entstand dabei am Dentin nur ein Verbund zur Schmierschicht, was zu sehr geringen Haftwerten der Komposite führte.

3. Generation

In der dritten Generation erfolgte eine selektive Konditionierung des Zahnschmelzes, während das Dentin mit selbstkonditionierenden Primern behandelt wurde, welche eine milde Säure enthielten, um eine ausreichende Feuchtigkeit im Kollagen zu erhalten. Gleichzeitig sorgten die Primer für die Ausbildung einer Hybridschicht zwischen hydrophilem Dentin und dem hydrophoben Adhäsiv (Van Meerbeek *et al.* 1992). Jedoch waren die milden Säuren unfähig, die Schmierschicht vollständig aufzulösen.

4. Generation

Diese selektive Schmelzätzung war *in vivo* schwierig umzusetzen, woraufhin man die Totale-Ätz-Technik, auch als „etch-and-rinse“-Technik bekannt, entwarf. Hierbei wurde die Phosphorsäure mit unterschiedlicher Einwirkzeit an Schmelz (30 s) und Dentin (15 s) angewandt. Durch die Anwendung dieser Säure-Ätz-Technik konnte die Schmierschicht entfernt und die Schmelz- sowie Dentinoberflächen durch Freilegung des Kollagenfibrillengeflechts vergrößert werden. Allerdings führten das Abspülen und (zu) starkes Trocknen zu einem Kollaps des Kollagennetzes, wodurch die Haftung der Kompositmaterialien erneut beeinträchtigt wurde. Es kam zur unvollständigen Infiltration des Adhäsivs im Kollagengeflecht und zur Mikrorissbildung („Nanoleakage“), was sich klinisch in einem Perkolationsschmerz äußerte (Hellwig *et al.*, 2013). Daraufhin wurden die Primer so modifiziert, dass ein Wiederaufeuchten des Dentins („wet bonding“, „re wetting“) möglich war. Es entstanden wasser- und wasser/alkoholbasierte sowie acetonhaltige Haftvermittler. Bei Letzteren musste ein Re-Wetting zusätzlich durch Wasser oder Chlorhexidin stattfinden. Nach Abschluss dieser Entwicklungen entstanden Mehr-Flaschen-Systeme, die eine konditionierende Säure, einen hydrophilen Primer und ein hydrophobes Adhäsiv enthielten – ein Gold Standard, der bis heute als Präparat Optibond FL® Einzug in den zahnmedizinischen Alltag gehalten hat.

Nachdem vorrangig materialwissenschaftliche Hindernisse überwunden waren, rückte die Vereinfachung der Adhäsivsysteme hinsichtlich einer wenig techniksensitiveren und wirtschaftlicheren Anwendbarkeit für die Zahnarztpraxis in den Vordergrund.

5. Generation

Mit der fünften Generation wurde die separate Schmelz- und Dentinätzung beibehalten und das Drei-Flaschen-System auf ein Zwei-Flaschen-System umgestellt. Hierbei entstanden Primer-Adhäsiv-Gemische und selbstätzende Primer. Ähnlich wie zu Beginn der Entwicklungen zeigten jedoch die selbstätzenden Primer eine nur geringe Ätzwirkung am Schmelz und residualen „smear layer“, während ein Kollaps des Kollagennetzwerks durch übermäßiges Ätzen verhindert wurde (Kugel und Ferrari 2000).

6. Generation

Ende der 90er Jahre entstanden in der sechsten Generation schließlich selbstkonditionierende Primer-Adhäsiv-Gemische. Diese waren zunächst als Zwei-Flaschen-Systeme erhältlich. Der Verbund der Komposite zum Dentin war besser als der zum Schmelz, da die selbstätzenden Adhäsive keine ausreichende Ätzwirkung am Schmelz erreichten (Kugel und Ferrari 2000). Es zeigte sich, dass der Verbund zum Schmelz sogar um bis zu 25% schlechter war als in der vierten und fünften Generation (Sofan *et al.* 2017)

7. Generation

Im anhaltenden Bestreben einer Prozessoptimierung für die zahnärztliche Praxis wurde eine siebte Generation von Adhäsiven zu Beginn des 21. Jahrhunderts entwickelt (Pneumans *et al.* 2014). Es entstand ein reines Ein-Flaschen-Präparat, bei welchem keine separate Anmischung notwendig war. Man sprach fortwährend von „all-in one“ oder „self-etch“ Adhäsiven, welche ein simultanes Ätzen und Penetration in die Zahnhartsubstanzen versprachen. Diese Systeme waren jedoch durch den hohen Wassergehalt der sauren Lösungen anfälliger für Hydrolyse und chemischen Zerfall (Sofan *et al.* 2017). Ihre Hydrophilie limitierte gegenüber früheren Generationen ihre Polymerisationstiefe und verursachte ungefüllte Hohlräume in den Zahnhartsubstanzen (Tay und Pashley 2003).

8. Generation

Mit dem Erreichen einer vereinfachten Anwendungsform verlagerten sich in den letzten Jahren alle Bemühungen auf die Optimierung der Haftkräfte und die Erschaffung eines Adhäsivsystems, welches – durch seine Multimodalität – universal verwendet werden kann. Es entstand die achte und bisher letzte Generation der Adhäsivsysteme, die Universaladhäsive.

AD-Konzept

Universaladhäsive lassen sich ihrem pH-Wert entsprechend in milde bis starke, selbstätzende Adhäsive differenzieren. Der pH-Wert wiederum wird durch den Anteil an sauren Monomeren bestimmt. Als solche wurden vor allem 10 MDP, GPDM, 4-MET und Phenyl-P bekannt (Zhou *et al.* 2019), denen ihre Zusammensetzung aus Carboxyl- und Phosphatgruppen gemeinsam ist. Vor diesem Hintergrund stellten Yoshida *et al.* bereits 2001 eine chemische Bindungsfähigkeit der Carboxylgruppen von sauren Monomeren zu synthetischem Hydroxylapatit fest und entwickelten vor zehn Jahren das „AD Konzept“. Demnach können die Carboxylsäuren entweder ionisch an HAP binden oder führen zu seiner Dekalzifizierung (Yoshida *et al.* 2001). Dabei wird das Gleichgewicht gegenüber einer Demineralisation zugunsten einer Adhäsion verschoben - in Abhängigkeit von der Auflösungsrate der entstehenden Calciumsalze in ihrer sauren Lösung.

Inhaltsstoffe von Universaladhäsiven

10 MDP – das bislang vielversprechendste Monomer

Der japanische Hersteller Kuraray entwickelte als Erster einen 10 MDP-haltigen, adhäsiven Befestigungszement (PANAVIA EX, 1983) und ließ sich bereits 1981 das „Original 10 MDP Monomer“ patentieren. Kuraray kam innerhalb der Entwicklungsphase des „Original 10 MDP Monomer“ zu dem Schluss, dass sich das „ideale funktionelle Monomer“ aus einer hydrophoben Kohlenstoffkette mit mindesten vier Kohlenstoffatomen, einer divalenten, reaktiven Phosphatgruppe und einer polymerisierbaren Radikalgruppe zusammensetze (Kuraray Noritake, 1981) und strukturell auf der Abbildung 2.2 dargestellt wird. Nachdem 2011 das Patent auslief, wurden daraufhin viele Universaladhäsive mit 10 MDP hergestellt, denn seine Reaktionsfähigkeit mit Hydroxylapatit und die Ausbildung von stabilen 10 MDP- und Calciumsalzen in Form selbstorganisierter Nanoschichten charakterisieren es zu einem einzigartigen Monomer (Matsui *et al.* 2015).

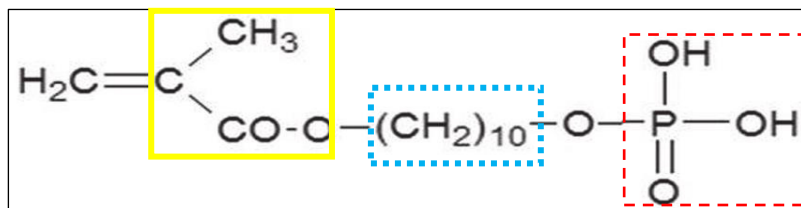


Abb. 2.2: Strukturformel 10 MDP mit funktionellen Gruppen, gelb: polymerisierbare Radikalgruppe, blau: Kohlenstoffatome, rot: reaktive Phosphatgruppe modifiziert nach Matsui et al. 2015.

Während der Reaktion von 10 MDP mit Hydroxylapatit, welche anhand der Abbildung 2.3 nachvollzogen werden kann, gehen in der ersten Phase die funktionellen Gruppen (Phosphatgruppen) des 10 MDP-Moleküls mit dem Calcium aus Hydroxylapatit eine ionische Bindung ein. In der zweiten Phase dissoziieren die Bindungen in Lösung wieder, während H_3O^+ -Ionen der HAP-Oberfläche Phosphat- und Hydroxidionen entziehen. Nach Erreichen einer gesättigten Lösung an Calciumionen kommt es in der dritten Reaktionsphase letztlich zur Ablagerung von stabilen Calciumsalzen, deren Wachstum an der Oberfläche eine Nanoschicht entstehen lässt, welche aus zwei MDP-Molekülen besteht, deren Methacrylatgruppen jeweils zueinander gerichtet sind, wohingegen ihre Hydrogenphosphatgruppen nach außen zeigen (Yoshihara *et al.* 2010).

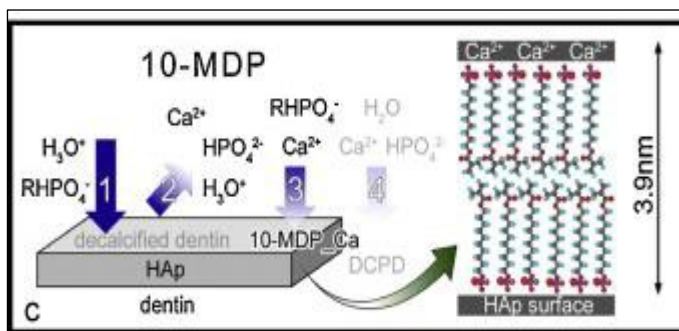


Abb. 2.3: Nanolayering Model 10 MDP/Interaktion mit HAP, nach Yoshihara *et al.* 2010.

Einen weiteren Vorteil des 10 MDP Monomers gegenüber anderen sauren Monomeren fanden Yoshihara *et al.* 2018 in einer *in vitro* Studie heraus: Sie untersuchten die Ätzqualität verschiedener selbstätzender Monomere. Dabei zeigte sich, dass 10 MDP einen signifikant stärkeren Verbund zum Zahnschmelz herstellen konnte, was nicht nur mit der stärkeren ionischen Bindung, sondern auch mit der größeren, selbstätzenden Fähigkeit im Zusammenhang steht (Yoshihara *et al.* 2018). Hierbei scheinen die Reinheit des 10 MDP, welche durch die Länge der Carboxylgruppen bestimmt wird, einen direkten Einfluss auf die Eigenschaften der Adhäsive zu haben (Feitosa *et al.* 2014, Fu *et al.* 2017). So resultiert ein Vorliegen von Dimeren in der Molekülstruktur von 10 MDP in einer verminderten Bindungsfähigkeit mit Hydroxylapatit, wofür sterische Wechselwirkungen als ursächlich gesehen werden (Yoshihara *et al.* 2015). Die Ätzwirkung auf Hydroxylapatit, die Ausbildung eines Nanolayers sowie die Verbundfähigkeit zu Zahnhartsubstanzen können also durch den molekularen Aufbau des 10 MDP Monomers direkt beeinflusst werden.

Weitere Monomere: HEMA

Weiterhin enthalten viele Universaladhäsive Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), ein Ethanol-Ester, welches zu den bekanntesten und meist verwendeten nicht-sauren Monomeren zählt und auf der Abbildung 2.4 strukturell dargestellt wird (Moszner und Hirt 2012, Van Landuyt *et al.* 2007).

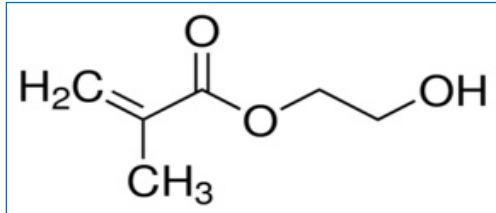


Abb. 2.4: Strukturformel von HEMA

HEMA-haltige Primer führen zu einer höheren Feuchtigkeit des Dentins und verbessern die Haftung, indem sie für eine effektivere Penetration der Comonomere in die Dentinmatrix sorgen (Carvalho *et al.* 2003, Tauscher *et al.* 2017). Darüber hinaus kann HEMA die problematische Phasentrennung von hydrophoben und hydrophilen Monomeren, welche häufig bei self-etch Adhäsiven beobachtet wird, verhindern und ihre Mischbarkeit verbessern (Van Landuyt *et al.* 2005).

Bisher konnten keine signifikanten Unterschiede der Haftwerte an den Grenzschichten bei HEMA haltigen und HEMA freien Adhäsiven an nicht kariösen, zervikalen Läsionen festgestellt werden (da Silva *et al.* 2018, Sia *et al.* 2018). Liegen höhere HEMA Konzentrationen vor, wird aber vermehrt über eine negative Beeinflussung der Haftwerte, vor allem an Dentin, berichtet (Carvalho *et al.* 2003). Daher wird für Haftvermittler eine maximale HEMA-Konzentration von 10% empfohlen (Van Landuyt *et al.* 2008).

Den Einfluss von HEMA auf die Reaktion von 10 MDP mit Hydroxylapatit wurde von Yoshida *et al.* in einer *in vitro* Studie untersucht und nachgewiesen, dass HEMA zur Inhibition des 10 MDP induzierten Nanolayerings führt (Yoshida *et al.* 2012).

Weiterhin wurde bei HEMA-haltigen Adhäsiven eine höhere Wasseraufnahme nachgewiesen, was mit einer Hydrolyse an der adhäsiven Grenzschicht und damit einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften einhergeht (Takahashi *et al.* 2011). Zudem kann unvollständig polymerisiertes HEMA leicht in die Pulpazellen penetrieren und wirkt lokal toxisch (Paranjpe

et al. 2005). HEMA ist ein Allergen und führt bei Zahnärzten und zahnmedizinischem Personal häufiger zu einer Kontaktdermatitis (Karneva *et al.* 1995, Lonnroth *et al.* 2003).

Nanofüllstoffe

Neben den funktionellen Monomeren enthalten Universaladhäsive Nanofüllstoffe von bis zu 12 nm, die eine Verbesserung der Penetrationstiefe und der mechanischen Eigenschaften versprechen, was durch *in vitro* Studien bereits nachgewiesen wurde (Basaran *et al.* 2009, Kasraei *et al.* 2009). Hierbei scheint die Größe der Füllkörper einen entscheidenden Einfluss auf die Viskosität der Adhäsivflüssigkeit zu besitzen. Laut Kasraei *et al.* kommt es ab einer Füllstoffgröße von 15-20 nm zu einer Akkumulation von Füllstoffen auf der Zahnhartsubstanzoberfläche, wodurch die Entstehung von Rissen begünstigt und die Haftkraft verringert wird.

2.2.4 Mechanische Eigenschaften von Universaladhäsiven & der Einfluss des gewählten Ätzmodus

Aufgrund ihrer Neuartigkeit existieren wenige Studien über das Langzeitverhalten und die Biokompatibilität von Universaladhäsiven. Vielfach wurde die Mikrozugscherkraft an den Grenzflächen zwischen Adhäsiv und Zahnhartsubstanzen untersucht. Häufig war dabei auch die gewählte Ätztechnik (self-etch oder etch-and-rinse) von Interesse. Frühere Studien zeigen, dass durch zusätzliches Ätzen die Haftwerte (μ TBS) für Schmelz gesteigert werden können, während für Dentin keine signifikante Änderung dieser Werte festgestellt werden kann (Da Rosa *et al.* 2015, Wagner *et al.* 2014, Hanabusa *et al.* 2012). Bei der Verwendung von milden Universaladhäsiven wird das vorherige Ätzen von Schmelz zur Steigerung der Haftwerte sogar empfohlen. Auch aktuell wird von einer Überlegenheit der „etch and rinse“ Technik in Bezug auf die Haftungsfähigkeit am Schmelz (Yoshihara *et al.* 2018, Carrilho *et al.* 2019) berichtet. Bisher besteht kein einheitlicher wissenschaftlicher Konsens (Wagner *et al.* 2014, Munoz *et al.* 2015, Hanabusa *et al.* 2012, Chen *et al.* 2015, Hirai *et al.* 2017, Saikaew 2016). Der „etch and rinse“ Modus scheint jedoch auch bei Universaladhäsiven bessere Ergebnisse bezüglich der Schmelzhaftung zu liefern (Yamauchi *et al.* 2019). Bisher existieren für eine Anwendung am Dentin wenige Studien. Neuere Untersuchungen der Dentin-Bindungsmüdigkeit bei der Anwendung der „etch and rinse“ oder „self-etch“ Ätztechnik zeigen keine signifikanten Unterschiede (Yamauchi *et al.* 2019). Von einigen Autoren wird die

„self-etch“ Technik bevorzugt (Stape *et al.* 2018, Perdigao *et al.* 2014, Marchesi *et al.* 2014, Munoz *et al.* 2013). Tendenziell scheint jedoch die Mikroscherhafterkraft unbeeinflusst von dem gewählten Ätzmodus (Elkaffas *et al.* 2018). Mehrheitlich führt eine vorherige Ätzung aber zu einer wirkungsvolleren Penetration des Adhäsives und zu einer effektiveren mikromechanischen Verankerung mit längeren „resin tags“ und dickeren Hybridschichten (Zafar und Ahmed, 2015).

2.2.5 Modifizierte Universaladhäsive

Neuere Untersuchungen widmen sich der Weiterentwicklung der Universaladhäsive zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch die Beeinflussung der chemischen Zusammensetzung (Zhou *et al.* 2019). Die Adhäsive können durch verschiedene Zusätze modifiziert werden. Der Einsatz von Matrix-Metalloproteinaseinhibitoren (MMPI) verspricht eine Verringerung des Kollagenfibrillenabbaus in der Hybridschicht, was sich positiv auf die Haltbarkeit von adhäsiv befestigten Restaurationen auswirkt. Weiterhin zeigen *in vitro* Studien, dass Alkohol ebenfalls eine Hemmung des MMPs bewirken kann (Tezvergil-Mutluay *et al.* 2011)

Die Modifizierung von Universaladhäsiven gewinnt auch hinsichtlich eines antibakteriellen Effekts durch den Zusatz von Silber-Nanopartikeln zunehmend an Bedeutung (Melo *et al.* 2013). Eine weitere zusätzlich mögliche Eigenschaft ist die Fähigkeit zur biomimetischen Remineralisation, die durch den Zusatz von Calcium-Phosphat, bioaktivem Glas oder Hydroxylapatit potentiell gefördert werden könnte. Eine Steigerung des pH Wertes verschiebt laut dem AD Konzept die Reaktion zugunsten einer Bindung an Hydroxylapatit und verringert die Demineralisation der Zahnhartsubstanzen (Zhou *et al.* 2019)

Auch Fluorid freisetzende Adhäsive zeigen die Fähigkeit zur Reparatur von Bindungsundichtigkeiten (Hashimoto *et al.* 2008).

Zusammenfassend beschäftigt sich die aktuelle Forschung zum einen mit einer weitergehenden Untersuchung der Verbundhafterkraft der Universaladhäsive an Schmelz und Dentin, zum anderen mit der Modifizierung der Adhäsive hinsichtlich der antikariogenen, antibakteriellen und remineralisierenden Eigenschaften. Weiterhin existieren neuere *in vitro* Studien, die den Einfluss von Universaladhäsiven auf Pulpazellen untersuchen und eine potentiell toxische Wirkung der sauren Monomere auf die Odontoblasten/Mesenchymzellen der Zahnpulpa feststellen konnten (Kim *et al.* 2015, Putzeys *et al.* 2018). Die klinische Studienlage für die achte Generation der Adhäsivtechnik ist insgesamt sehr schwach.

2.2.6 Die Entwicklung von Adhäsivapatitpasten

Ausgehend von zahlreichen Untersuchungen, die das Regenerationspotenzial von sauren Apatitpasten beurteilten, wurden die Ergebnisse in einer *in vitro* Studie nachvollzogen. Ähnliche Versuche mit Apatitpasten konnten zwar Oberflächenveränderungen im Sinne von unorganisierten Auflagerungen erzeugen, jedoch wiesen diese morphologisch keine Ähnlichkeit zu schmelzähnlichen Kristallstrukturen auf. Eine nachträgliche Bearbeitung der Oberflächen mit einem Druckluft/Wassergemisch aus einer zahnärztlichen Mehrfunktionsspritze führte zu einem Verlust der Auflagerungen. Ferner wurde festgestellt, dass ohne eine vorherige Konditionierung der Schmelzoberfläche keine Ablagerung von kristallinen Präzipitaten möglich ist. Zudem war weder ein mikromechanischer noch ein chemischer Verbund zum natürlichen Zahnschmelz feststellbar (Seidel 2016).

Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der bisher erforschten Apatitpasten und im Bestreben einen „echten“ Verbund zur Schmelzoberfläche herzustellen, entstand die Idee der Adhäsiv Apatitpasten. Obwohl das „AD-concept“ bereits seit dem 21. Jahrhundert in der Wissenschaft breite Akzeptanz gefunden hat, existiert bislang nur eine *in vitro* Studie, die sich mit der Entwicklung von Adhäsivapatitpasten beschäftigt (Seidel 2016). Dabei wurden die aktuellsten Erkenntnisse aus den beiden Forschungsfeldern der Nanozahnmedizin und der Adhäsivtechnik erstmalig miteinander verknüpft. Die chemische Grundlage für die Entwicklung der Adhäsivapatitpasten stellt die Kombination der ionischen Bindungsfähigkeit von 10 MDP zu Hydroxylapatit und der Fähigkeit der Adhäsive zur Ausbildung einer mikromechanischen Verankerung zum humanen Zahnschmelz dar. Mit der Innovation dieser Pasten konnten, im Gegensatz zu den einfachen Apatitpasten, makroskopisch sichtbare, schmelzähnliche Auflagerungen erzeugt werden, die durch ihre adhäsiven Eigenschaften sowohl eine chemische als auch physikalische Verbindung zur konditionierten Schmelzoberfläche eingehen konnten was auf der Abbildung 2.5 schematisch dargestellt wird. Die Effekte konnten für beide verwendeten Präparate, Clearfil Tri S Bond Plus und Resulcin Aqua Prime + Mono Bond nachgewiesen werden. Die entstandenen schmelzähnlichen Schichten wurden verschiedenen Materialprüfverfahren ausgesetzt und zeigten eine Hydrolyseresistenz gegenüber Thermocycling. Nach einem Säuretoleranztest von fünf Minuten erwiesen sich die Pasten ebenfalls als stabil, jedoch waren einzelne Kristallitwaschungen zu detektieren. Insgesamt wurden die neuen Adhäsivapatitpasten als vielversprechendes Material zur azellulären Schmelzregeneration beurteilt (Seidel 2016).

Ein ähnliches regeneratives Potenzial lässt sich anhand der Literaturrecherche bisher nur für die Amelogenin vermittelte Schmelzsynthese, insbesondere für die Amelogenin sezierenden Chitosan-Hydrogele, sowie für das durch Peptid P 11-4 induzierte biomimetische Verfahren zur Kristallisation und Aggregation von Apatiten feststellen (Pandya und Diekwisch 2018, Hannig und Hannig 2014). Doch keine der Strategien konnte bisher neben einem chemischen auch einen mikromechanischen Verbund vorweisen, der einen mit Kompositen vergleichbaren, Haftmechanismus zeigt.

Obwohl bereits 2005 von Merz Dental GmbH und S & C (Polymer Silicon- & Composite-Spezialitäten) GmbH ein Patent für „Nano-Apatit-Füllstoff-enthaltende Restaurationsmaterialien“ angemeldet wurde, existieren bislang wenige Studien, die sich mit der Herstellung eines Verbundes solcher biomimetischer Adhäsive zur Zahnoberfläche und seinen Eigenschaften beschäftigen, sondern der Forschungsschwerpunkt liegt auf der Nutzung der Nanotechnologie zur Optimierung der Restaurationsmaterialien hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften (Khan *et al.* 2019).

Im Jahr 2017 wurde von Dandan *et al.* die Wirkung einer Nanohydroxylapatitpaste auf den Dentinverbund unter Verwendung von drei selbstätzenden Adhäsive (G-Bond, Clearfil S3 Bond, FL Bond II) untersucht. Die Dentinproben wurden zuvor mit 1%iger Zitronensäure konditioniert. Das Nanohydroxylapatit führte zwar zum Verschluss der Dentintubuli, erzielte jedoch nur bei einem Adhäsiv (G-Bond) eine Steigerung der Haftkraft (Pei *et al.* 2017). Eine weitere Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen selbstätzenden Adhäsiven und Nanohydroxylapatit zeigte, dass pures Nanohydroxylapatit im Zusammenspiel mit G-Bond im Vergleich zur Kontrollgruppe die Verbundhaftkraft nicht wesentlich beeinflusste. Die Behandlung mit apatithaltigen Zahnpasten (Biorepair®, Dontodent®) führte sogar zu einer Senkung der Haftkraft (Pei *et al.* 2019).

Wang *et al.* entwickelten 2018 erstmalig ein Primergemisch aus 10 MDP und ACP und untersuchten seinen Einfluss auf den Dentinverbund. Dabei wurden Reaktanten von amorphem Calciumphosphat mit 10 MDP und einer Ethanol-Wasser-Lösung vermischt. Es kam zur Ausbildung von Nanoschichten und zur Steigerung der μ TBS Werte an Dentin. Der experimentelle Primer zeigte sich jedoch gegenüber pH-Wert Änderungen nicht stabil (Wang *et al.* 2018).

Eine weitere *in vitro Studie* untersuchte zwölf, experimentell hergestellte, Calciumphosphat - haltige Komposite hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften (Nanohärte, E-Modul und Zugfestigkeit). Die meisten Materialien erwiesen sich hierbei als vergleichbar oder besser als in der Kontrollgruppe ohne ACP-Füllstoffe (Okulus und Voelkel 2017).

Eine aktuelle Studie untersuchte den Einfluss von Nanohydroxylapatiten in konventionellen und adhäsiven Glasionomerzementen und stellte fest, dass die Scherhaftigkeit und Biegefestigkeit im Vergleich zu unverstärkten Zementmischungen (Flüssigkeit/Pulver im Verhältnis 3:1) signifikant verbessert wurde (Kheur *et al.* 2020).

Trotz der vielversprechenden Entwicklungen im Bereich der Adhäsivtechnik und dentalen Nanotechnologie ist es bisher nicht erfolgreich gelungen in der Verknüpfung dieser beiden Forschungsgebiete ein schmelzähnliches Material zu kreieren, das einen dauerhaften und stabilen Verbund zu den Zahnhartsubstanzen eingehen kann. Dieser wissenschaftliche Transfer soll mit der vorliegenden Arbeit gelingen. Ferner existieren bisher nur wenige Studien, die sich mit apatithaltigen Adhäsiven oder Apatitpasten mit adhäsiven Fähigkeiten beschäftigen (Melo *et al* 2013).

2.3 Fragestellung

Das Ziel dieser *in vitro* Studie ist die Weiterentwicklung von Adhäsivapatitpasten zur Generierung von künstlichem Zahnschmelz. Dabei stellten die Erkenntnisse aus der letzten Forschungsdekade die Grundlage für die Kreation eines neuartigen, dentalen Materials dar, welches die chemische Bindungsfähigkeit des 10 MDP Monomers zu natürlichem und synthetischem Nanohydroxylapatit ausnutzt und eine mikromechanische Verankerung sowohl an Schmelz als auch an Dentin ermöglicht. Die Oberflächenmorphologie der Pasten sowie der Nachweis und Charakterisierung eines Verbundes zu den Zahnhartsubstanzen stehen im Vordergrund der Untersuchungen. Hierbei wurde neben dem Einfluss der verschiedenen Universaladhäsive auch die Bedeutung der unterschiedlichen Apatitpulver hinsichtlich einer geeigneten Pastencreation beurteilt. Weitergehend werden auch der Einfluss von Alterung, Säureexposition, Politur und Schallscaling auf das Verbundverhalten untersucht. Die experimentellen Adhäsivapatitpasten wurden zudem erstmalig an Dentin erprobt.

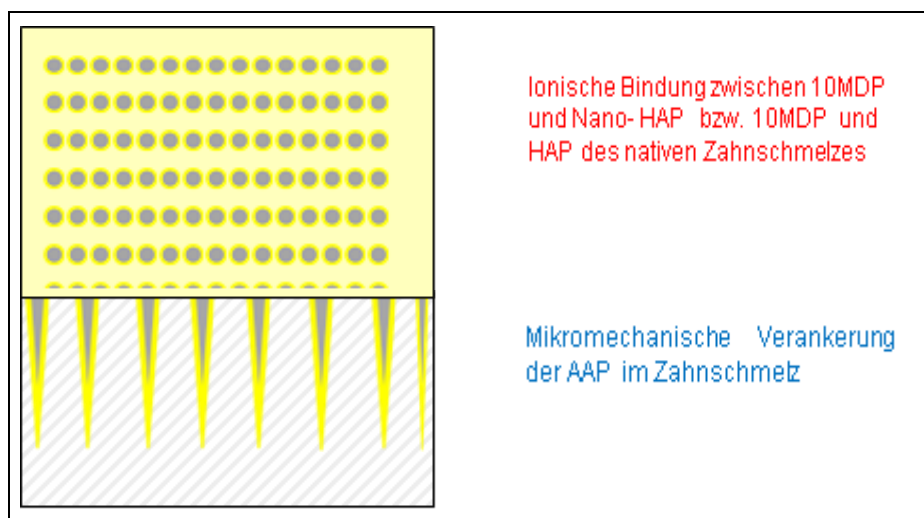


Abb. 2.5: Schematische Darstellung des Verbundmechanismus von Adhäsivapatitpasten an Schmelz

3 Material und Methoden

3.1 Material

3.1.1 Prüfkörperherstellung

Schmelzprüfkörper

Für die Versuchsreihen an humanen Schmelz wurden annähernd gleiche, ca. 2x4 mm große Schmelzprüfkörper hergestellt. Hierfür wurden kariesfreie Molaren, Prämolaren und Frontzähne verwendet. Anhand der Abbildung 3.1 ist nachzuvollziehen, dass zunächst die Wurzelanteile mit einer Tischkreissäge (Conrad Apparatebau Clausthal GmbH) abgetrennt wurden und die Schmelzblöcke mit Hilfe eines Polier- und Schleifapparates (Phoenix 3000, Buehler ITW Test & Measurement GmbH) annähernd parallel geschliffen (Schleifpapier der Körnung 240 von Buehler ITW Measurement GmbH, 100-250 Umdrehungen) wurden. Die Prüfkörper wurden mit Schleifpapier der Körnung 2500 standardisiert vorgepoliert. Die basale Seite wurde mit einem Bleistift zur makroskopischen Unterscheidung gekennzeichnet. Zudem wurden auf der Unterseite aller Prüfkörper eine Sollbruchstelle mit einem diamantierten Separierer (Nr. 859.104.010 VPE 5, Komet) und einem roten Winkelstück (KaVo Gentle Power, KaVo Dental GmbH) bei 40.000 r/min unter maximaler Wasserkühlung präpariert, um die Herstellung von Bruchpräparaten zu erleichtern.

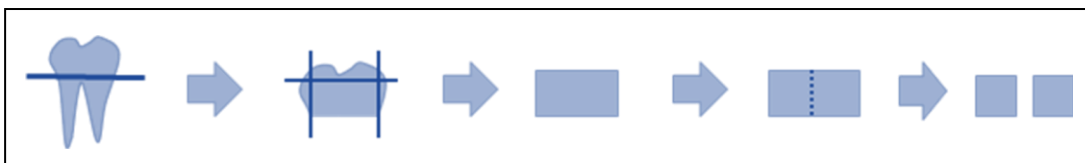


Abb. 3.1: Schemazeichnung mit den Einzelschritten der Prüfkörperherstellung: Die Kronenanteile humaner Zähne wurden abgetrennt und zu annähernd gleich großen, rechteckigen Prüfkörpern poliert. Die angebrachte Sollbruchstelle diente der späteren Herstellung der Bruchpräparate.

Dentinprüfkörper

Die Vorbereitung der Dentinprüfkörper für die erste Versuchsreihe am Dentin erfolgte analog zur Herstellung der Schmelzprüfkörper. Es wurden kariesfreie Molaren, Prämolaren und Frontzähne verwendet, die mittels einer Tischkreissäge (Conrad Apparatebau Clausthal GmbH) und eines Polier- und Schleifapparates (Phoenix 3000, Buehler ITW Test & Measurement GmbH) zu ca. 2x4 mm großen Dentinprüfkörpern bearbeitet wurden. Alle Prüfkörperseiten

wurden mit Schleifpapier der Körnung 2500 (Buehler ITW Test & Measurement GmbH) poliert. Die Prüfkörper wurden mit einem Stereomikroskop (Motic SMZ – 168, Motic Europe) auf das Vorliegen von Schmelzrändern untersucht. Wie zuvor beschrieben wurden Sollbruchstellen an der Unterseite der Prüfkörper angebracht. In der zweiten Versuchsreihe wurden reine Dentinprüfkörper ohne basale Schmelzanteile hergestellt, was auf der Abbildung 3.2 dargestellt wird.

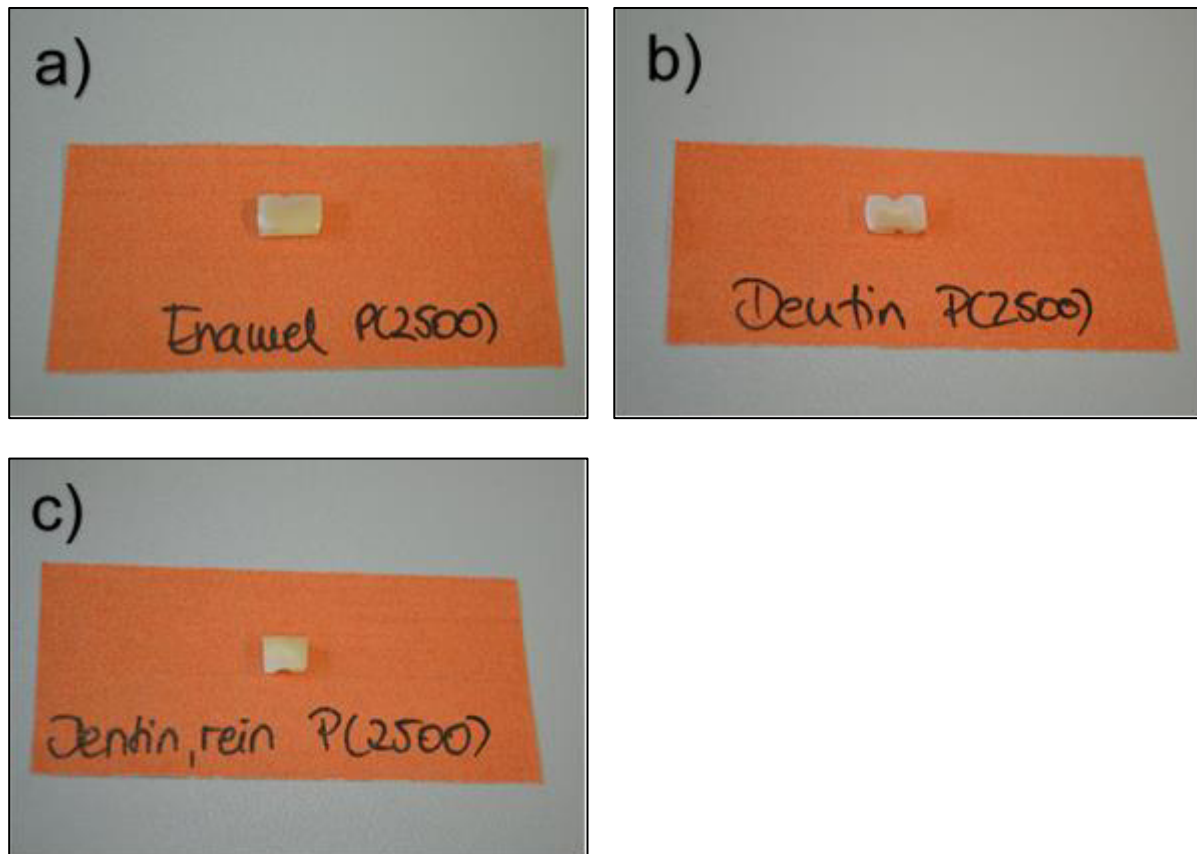


Abb. 3.2: Aufnahmen der Schmelz- und Dentinprüfkörper: a) Schmelzprüfkörper mit basalem Dentinanteil und Sollbruchstelle, poliert. b) Dentinprüfkörper mit basalem Schmelzanteil und Sollbruchstelle, poliert. c) Dentinprüfkörper ohne Schmelzanteile mit Sollbruchstelle, poliert

3.1.2 Adhäsive

Unter Berücksichtigung der aktuellsten, wissenschaftlichen Innovationen in der Forschung der Universaladhäsive wurden sieben selbstätzende Adhäsive zur Untersuchung ausgewählt, welche in der Tabelle 3.1 aufgelistet sind. Bei der Mehrheit der Präparate handelte es sich dabei um Adhäsive mit komplexen 10 MDP Monomeren und einem geringeren Gehalt an Bis-GMA und HEMA (Adhese Universal, Scotchbond Universal, Clearfil Universal Bond Quick, G-

Premio Bond, Futurabond Universal). Die beiden anderen Adhäsive, Optibond eXTRa und Universal Bond, enthalten eine dritte Generation des 3D SR Monomers und ein GPDM Monomer.

Herstellerangaben der verwendeten Adhäsive

Präparatname	Hersteller	Jahr	10MDP	Weitere Inhaltsstoffe	pH
Optibond eXTRa	Kerr	2019	Nein, GPDM	15% 0,4 Mikrometer Bariumglas, Ethanol (10-30%), 2-Hydroxyethylmethacrylat (10-30%), 2-Hydroxy-1,3-propanediylbismethacrylat (1-5%), Propylidynetrimethanol (1-5%), Alkali Fluorosilikat (Na) (0.1-1%)	1,6 – 1,8
Clearfil Universal Bond Quick	Kuraray	2017	ja	Bisphenol A-diglycidylmethacrylat (10-25%), Ethanol (10-25%), 2-Hydroxyethylmethacrylat (2,5 -10%), Natriumfluorid, Wasser	2,3
Universal Bond	Tocoyama	2015	Nein, 3D SR Monomer	Aceton, (1-Methylethylidene)Bis[4,1-Phenyleneoxy(2-Hydroxy-3,1-Propanediyl)] Bismethacrylat, 2-Hydroxyethyl Methacrylat, 2,2 Ethylenedioxydiethyl, Dimethacrylat	2,2
G- Premio Bond	GC	2015	ja	Aceton, 2-Hydroxy-,1,3-dimethacryloxypropanon, Methacryloyloxydecyl-Dihydrogenphosphat, 2,2 Ethylenedioxydiethyldimethacrylat, Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid, 2,6-Di-tert-butyl-p-Cresol	1,5
Adhese Universal	Ivoclar Vivadent	2014	ja	2-Hydroxyethylmethacrylat, Bis-GMA, Ethanol, 1,10Decandiol dimethacrylat, 2-Dimethylaminoethylmethacrylat	2,5 – 2,3
Futurabond Universal	Voco Dont	2013	ja	Bis GMA (25-50%), 2-Hydroxyethylmethacrylat (25-50%), 1,6-hexanediylbismethacrylat (10-25%), Acidic Adhesive Monomer (5-10%), Urethanedimethacrylat (5-10%), Catalyst(<2,5%)	2,3
Scotchbond Universal	3 M ESPE	2011	ja	Dimethacrylat-Kunststoffe, Vitrebond Copolymer, Füller, Ethanol, Wasser, Initiatoren, Silan	2,7

Tab.3.1: Ausgewählte Universaladhäsive mit Aufzählung der von den Herstellern angegebenen Erscheinungsjahre, Inhaltsstoffe und pH-Werte. In den Hauptversuchsteilen der vorliegenden Studie wurden Adhese Universal, Scotchbond Universal, Optibond eXTRa und Clearfil Universal Bond Quick verwendet.

3.1.3 Hydroxylapatitpulver

Zur Untersuchung wurden zwei Nanohydroxylapatite (Kalident first von Kalichem, Italien, HAP von Sigma Aldrich) und ein Nanofluorapatit (FAP von S&C Polymers) ausgewählt. Alle Apatite lagen in Pulverform vor, wobei sich die Größe der einzelnen Apatitpartikel unterscheidet (in nm). Die Form der Kalident Apatitpartikel kann als amorph beschrieben

werden und stellt das größte Nanohydroxylapatit dar. Das Hydroxylapatit von Sigma Aldrich zeigt ein kugelförmiges Aussehen, wobei die einzelnen sphärischen Partikel eine stark variierende Größe zeigen. Das Nanofluorapatit von S&C Polymers kann als stäbchenförmig beschrieben werden und enthält im Gegensatz zu den genannten Nanohydroxylapatiten Fluorid.

3.2 Methoden

3.2.1 Lagerung der Prüfkörper

Die Prüfkörper wurden in 0,1%igem Thymol (Carl Roth GmbH & Co KG) gelagert. Nach Durchführung der Versuche wurden die Proben trocken und in luftdichtverschlossenen Reaktionsgefäßen (0,5 ml) (Brand GmbH & Co KG) bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung wurden die Prüfkörper trocken in einem verschlossenen Prüfkörperkasten archiviert.

3.2.2 Kennzeichnung der Proben

Eine Katalogisierung der einzelnen Prüfkörper in allen trockenen Lagerungsmedien erfolgte alphabetisch nach den Präparatenamen der Adhäsive (A=Adhese Universal, B=Scotchbond Universal, C=Optibond XTR, D=Clearfil U. Bond Quick) und numerisch (1=mit vorheriger Ätzung, 2=ohne vorherige Ätzung). Analog erfolgte die Benennung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen mit einem zusätzlichen Suffix (VV(n) = Vorversuch (Anzahl), V (n)=Versuchsreihe (Anzahl) und der Kennzeichnung „Enamel“ bzw. „Dentin“.

3.2.3 Festlegung der Mischungsverhältnisse

Um in den folgenden Versuchsreihen eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu erreichen, war die Festlegung einer definierten Stoffmenge notwendig. Es erfolgten zunächst zahlreiche Vorversuche mit verschiedenen Apatitpulvermengen zur Bestimmung eines geeigneten Mischungsverhältnisses und Erreichen einer pastösen Konsistenz. Dabei wurden ein Mikropulverspatel, ein Mikropulverlöffel (VWR International GmbH) und eine Waage (Sartorius CP 423 S, Sartorius Werkzeuge GmbH & Co KG) verwendet.

In dem Bestreben die in der Vorgängerstudie (Seidel 2016) gewählte Mengenangabe „Tropfen“, beizubehalten, wurden zur Herstellung eines 1:1 Mischungsverhältnisses Tropfen der verschiedenen Adhäsive pipettiert (Transferpipette S, Brand GmbH & Co KG) und abgewogen, was durch die Aufzählung in Tabelle 3.2 beschrieben wird. Es zeigte sich jedoch, dass die Tropfengröße und damit auch die Tropfenmasse je nach individuellem Fingerdruck und Neigung der Applikationsflaschen variierte und aufgrund der möglichen Abweichungen als Mengenangabe ungeeignet waren. Es waren mehrere Vorversuche notwendig, um eine applizierfähige Paste herzustellen.

Versuche mit Mischungsverhältnissen

Apatit	Adhäsiv	Adhäsivmenge in Tropfen/ mg	Pulvermenge in mg	N (Anzahl)
Kalident	G Premio	1	15	2
		2	15	2
		3	15	2
		2	7	2
		1	7	1
		4	15	1
		30mg	30	1
		20mg	30	1
1 Tropfen variiert zwischen 9-12mg				

Apatit	Adhäsiv	Adhäsivmenge in Tropfen / mg	Pulvermenge in mg	N (Anzahl)
Kalident	Adhese Universal	2	15	2
		1	15	2
		1	7	1
		2	30	1
		1	30	1
		30mg	30	2
Sigma	Adhese Universal	30mg	30	2
FAP 1	Adhese Universal	30	30	2
1 Tropfen variiert zwischen 15-20mg				

Apatit	Adhäsiv	Adhäsivmenge in Tropfen / in mg	Pulvermenge in mg	N (Anzahl)
Kalident	Scotchbond Universal	1	15	2
		2	15	1
		1	7	2
		1	10	1
		2	30	1
		1	30	1
		25mg	25	1
		20mg	30	1
		30mg	30	2
		30mg	30	2
HAP 1	Scotchbond Universal	30mg	30	2
FAP 1	Scotchbond Universal	30mg	30	2
1 Tropfen variiert zwischen 17-25mg				

Apatit	Adhäsiv	Adhäsivmenge in Tropfen/ in mg	Pulvermenge in mg	N (Anzahl)
Kalident	Optibond eXTRa	1	15	2
		30	2	1
		30	1	1
		30mg	30	2
		35mg	30	2
HAP 1	Optibond eXTRa	30mg	30mg	2
FAP 1	Optibond eXTRa	30mg	30mg	2
1 Tropfen variiert zwischen 20-21mg				

Apatit	Adhäsiv	Adhäsivmenge in Tropfen / in mg	Pulvermenge in mg	N (Anzahl)
Kalident	Clearfil Universal Bond Quick	1	15	1
		1	30	1
		30mg	30	2
		10mg	15	1
HAP 1	Clearfil Universal Bond Quick	1	30	1
		30mg	30	2
FAP 1	Clearfil Universal Bond Quick	30mg	30	2
1 Tropfen variiert zwischen 18-19mg				

Tab. 3.2: Protokoll der untersuchten Mischungsverhältnisse zur Herstellung einer geeigneten Adhäsivapatitpaste (Adhäsivmenge in Tropfen, Apatitmenge in mg).

3.2.4 Herstellung der Adhäsivapatitpasten

Für eine Vorversuchsreihe wurde die Tropfenmenge als Zielvolumen für die Adhäsive beibehalten. 15 mg Kalident first und je ein Tropfen Adhäsiv (je nach Hersteller unterschiedliche Volumina) wurden mit Hilfe eines Mikropulverspatels (VWR International GmbH) auf einem Anmischblock (Omni Dent GmbH) 10 s zu einer homogenen Paste vermischt.

3.2.5 Applikationstechnik

Nach den Vorversuchen wurde eine optimierte, standardisierte Applikationsform experimentell ausgewählt. Die Versuche hierzu erfolgten beispielhaft anhand der beiden Präparate Sigma Aldrich und Clearfil Universal Bond Quick (30 mg HAP von Sigma Aldrich + 30 mg Clearfil). Es wurden folgende Applikationsformen getestet:

- Pinsel (Omni Dent GmbH)
- Microbrush silver (Brand GmbH & Co KG)
- Microbrush white (Kerr Hawe GmbH)
- Heidemannspatel groß (Hu-Friedy Mfg. Co., LLC.)
- Pinsel + Heidemannspatel groß (Hu-Friedy Mfg. Co., LLC.)

- Spritze (BD Luerlock Syringe Becton Dickinson GmbH)
- Einmalzahnbürste (ohne Zahnpasta, „Happy Morning“, Hager Werken GmbH & Co KG)
- **Microbrush silver + Heidemannspatel**

Für die FAP Versuchsreihen sowie alle Wiederholungsversuchsreihen wurde die Applikationsform auf der Abbildung 3.3 gewählt, da sich diese als zielführende Methode für diese Studie erwiesen hat. Die Adhäsivapatitpasten wurden dabei für 20 s mit einer Microbrush einmassiert und danach erfolgte eine Glättung der Pastenoberfläche.



Abb. 3.3: Instrumente zur Applikation der AAP: Heidemannspatel (Hu-Friedy Mfg. Co., LLC.), Microbrush (Kerr Hawe GmbH).

3.2.6 Konditionierung der Prüfkörper

In den Versuchsreihen wurden alle Prüfkörper zuvor mit 37,5 %iger Phosphorsäure konditioniert. Dabei wurden die Schmelzprüfkörper 30 s und die Dentinprüfkörper 10 und 15 s angeätzt. Die Prüfkörper wurden anschließend 60 s (Schmelz) bzw. 30 s (Dentin) mit einer Drucksprühflasche (Bürkle GmbH & Co KG) mit sterilem Wasser (Ampuwa Fresenius Kabi Deutschland GmbH) abgesprüht. In der Vorversuchsreihe wurde ein Vergleich mit allen zwölf Adhäsivapatitpasten an Schmelzprüfkörpern ohne vorherige Anätzung durchgeführt. An den Dentinprüfkörpern wurde ein Vergleich ohne Anätzung für die Adhäsivapatitpasten aus HAP von Sigma Aldrich und den beiden Präparaten Optibond eXTRa bzw. Clearfil Universal Bond Quick durchgeführt.

3.2.7 Lichtpolymerisation

An allen Prüfkörpern fand in allen Versuchsreihen eine Lichthärtung der Adhäsivapatitpasten für 10 s statt. Hierzu wurde eine 5 W LED Polymerisationslampe (Dentsply Smartlite PS,

950 mW/cm²) verwendet. Dabei wurde der Lichtleiter senkrecht mit geringem Abstand über der Pastenoberfläche gehalten.

3.2.8 Herstellung der Bruchpräparate

Die Prüfkörper wurden mit Handwerkszangen unter manueller Krafteinwirkung an der Sollbruchstelle gebrochen.

Da der Bruch aufgrund vorliegender Schmelzrisse im Probenmaterial teilweise nicht vorhersagbar anhand der Sollbruchstelle verlief, variierte die Größe des Prüfkörpers. Größere Prüfkörper unterlagen in der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung stärkeren Ableitungsschwankungen, die die Aufnahme von Bildern höherer Vergrößerungen (10.000fach, 20.000fach), sowie eine EDX-Analyse erschwerten. Daraufhin wurden die Bruchprüfkörper in den Folgeuntersuchungen auf dem Untersuchungsteller mittels leitfähigem Klebeband in der optimalen Einschubrichtung befestigt und zirkulär stabilisiert, was in der Abbildung 3.4 dargestellt ist. Hierbei verdeutlicht die Abbildung 3.4 b) den häufig nicht vorhersagbaren Bruchkantenverlauf.

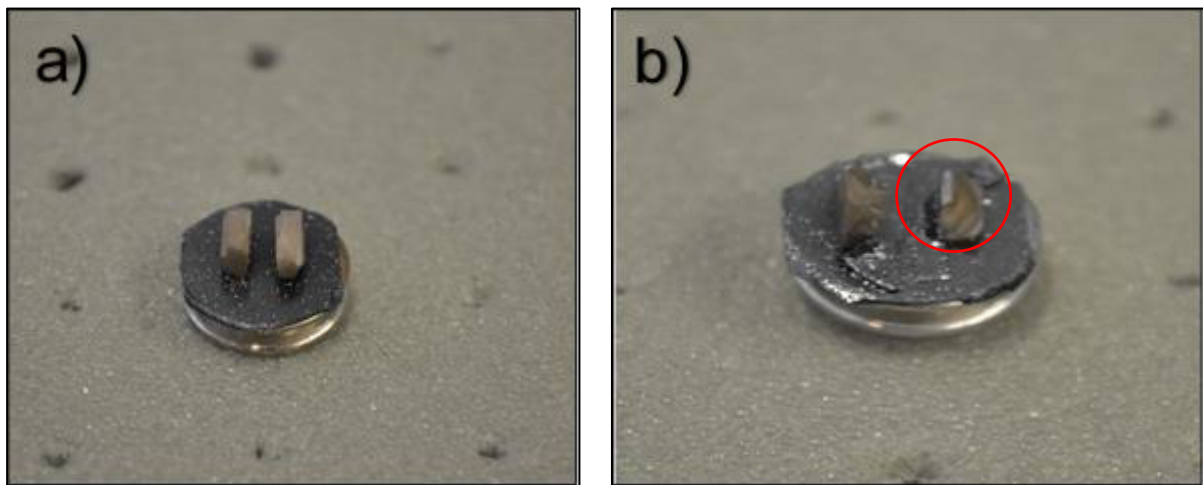


Abb. 3.4: a) REM Teller mit Bruchpräparaten eines Schmelzprüfkörpers, ideal gebrochen. b) REM Teller mit Bruchpräparaten eines Schmelzprüfkörpers, nicht ideal gebrochen (roter Kreis).

3.2.9 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung (REM) & Elementdetektion (EDX)

Zur qualitativen und quantitativen Analyse wurden die Oberflächen und die Bruchflächen der Prüfkörper im Rasterelektronenmikroskop (FEI XL 30 ESEM FEG, FEI). in verschiedenen Vergrößerungen (25x, 100x, 1000x, 5000x, 10.000x, 20.000x) und Modi (SE, BSE, MIX) untersucht. Es wurden EDX Analysen der Schmelz- und Pastenbestandteile angefertigt. Zur Herstellung der Leitfähigkeit wurde jeder Prüfkörper mit einer Pinzette auf einen Objektträger geklebt und mit Kohlenstoff bedampft (Reimer und Pfefferkorn 1977).

3.2.10 Thermocycling

Zur Nachahmung eines künstlichen Alterungsprozesses wurden die zwölf Kombinationen der Adhäsivapatitpasten (von Adhäsiven (n=4) und Apatiten (n=3)) einem Thermocycling unterzogen. Die Oberflächenveränderungen sowie die Einflussnahme auf die Verbundfläche wurden rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

Die Prüfkörper wurden für 3000 Zyklen je 30 s einem Kaltbad (5 °C) und Warmbad (55 °C) mit destilliertem Wasser ausgesetzt (Willytec Thermocycler V 2.8, SD Mechatronik GmbH). Der Start des Thermocycling begann und endete im Kaltbad. Vor und nach dem Thermocycling wurden die Prüfkörper trocken und luftdicht verschlossen in einer, mit Parafilm verschlossenen 24er Well Platte (Cell Star, Greiner Bio-One GmbH) aufbewahrt und bei Raumtemperatur im Labor gelagert.

3.2.11 Säuretoleranztest, Politur, Airscaling (SPA)

Neben dem Thermocycling wurden die Oberflächen der AAP bearbeitet. Es wurden die Säuretoleranz sowie der Einfluss von Politur und Schallbearbeitung untersucht. Die Prüfkörper wurden zur eindeutigen Zuordnung im REM gekennzeichnet, indem mit einem diamantierten Separierer (Nr. 859.104.010 VPE 5, Komet) rechts oben Markierungsrillen angebracht wurden, was auf der Abbildung 3.5 schematisch dargestellt wird.

Die Adhäsivapatitpasten wurden gemäß den jeweiligen Versuchsprotokollen hergestellt, aufgetragen und polymerisiert. Es folgte die Bearbeitung mit einem Silikonpolierer (Brownie, Komet), einem Aircaler (SonicFlex, KaVo Dental GmbH) und eine Anätzung mit 37,5%iger Phosphorsäure (Gel Etchant, Kerr Hawe SA) an einer zahnmedizinischen Einheit.

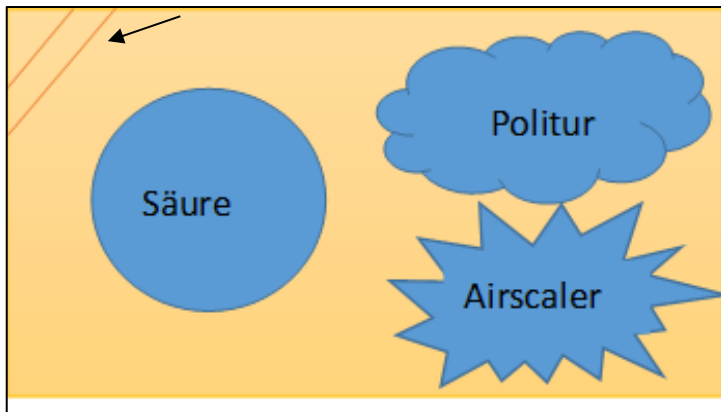


Abb. 3.5: Schematische Skizze zur Darstellung der Oberflächenbearbeitungen (Säure, Politur, Aircaling) auf den Schmelzprüfkörpern. Die Prüfkörper wurden zur Orientierung „rechts oben“ mit Markierungsrillen versehen (Pfeil).

Die Prüfkörper wurden mit dem Silikonpolierer mit 10.000 Umdrehungen unter Wasserkühlung für 10 s poliert. Es folgte die Bearbeitung mit dem Aircaler (Stufe 1) für 10 s mit einer gebogenen Aircalerspitze. Dabei wurde versucht, Bewegungen, wie sie bei einer Zahnsteinentfernung üblich sind, nachzuahmen. Die Prüfkörper wurden mit der Multifunktionsspritze getrocknet und 37,5%iges Phosphorsäuregel wurde für 30 s mit einer Microkanüle (Ultradent Dental-Medizinische Geräte GmbH & Co KG) punktförmig aufgetragen. Anschließend wurde die Säure 30 s abgespült und der Prüfkörper getrocknet.

Nach den Oberflächenbearbeitungen wurden einzelne Proben zur erneuten Säuretoleranztestung ausgewählt. Die entsprechenden Prüfkörper wurden auf der Politurfläche erneut mit einem Silikonpolierer für 10 s bearbeitet und anschließend 30 s mit 37,5%iger Phosphorsäure angeätzt. Anschließend wurden die Prüfkörper für 30 s mit der Multifunktionsspritze abgesprüht und getrocknet. Auch die Bruchflächen ausgewählter Prüfkörper wurden erneut poliert (P2500) und mit 37,5%iger Phosphorsäure angeätzt.

3.3 Versuchsablauf

3.3.1 Versuchteil 1: Adhäsivapatitpasten auf Schmelzprüfkörpern

Aus vier Adhäsiven (n=4) und drei Apatiten (n=3) wurden zwölf verschiedene Kombinationen von Adhäsivapatitpasten (n=12) hergestellt und auf Schmelzprüfkörper aufgetragen. Das Flussdiagramm auf der Abbildung 3.6 veranschaulicht die einzelnen Versuchsschritte von der Prüfkörperherstellung über die Konditionierung bis hin zur Pastenherstellung und -applikation sowie Polymerisation und anschließender rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung der Prüfkörper.

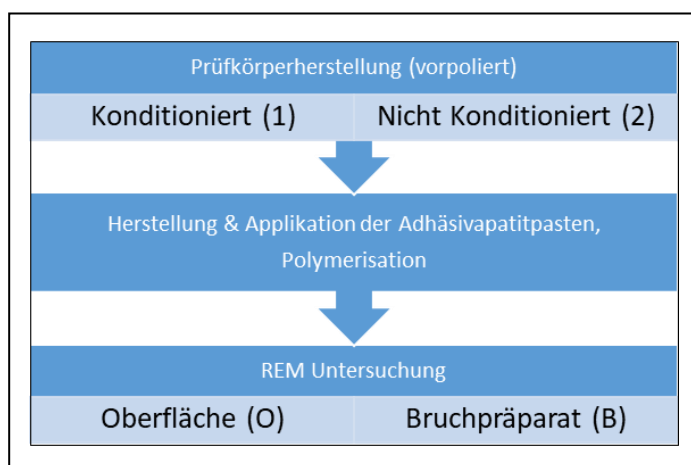


Abb. 3.6: Flussdiagramm zur orientierenden Übersicht über die Reihenfolge der Versuchsabläufe

Vorversuchsreihe

Aus den Präparaten Adhese Universal, Scotchbond Universal, und G-Premio wurden mit einem Nanohydroxylapatit (Kalident first) drei Adhäsivapatitpasten hergestellt und diese auf je zwei Schmelzprüfkörper aufgetragen. Es wurden folgende Zusammensetzungen gewählt:

15 mg Kalident first + 2 Tropfen Adhese Universal

15 mg Kalident first + 2 Tropfen G – Premio

15 mg Kalident first + 1 Tropfen Scotchbond Universal

Versuchsreihe 1

Aus den Präparaten Adhese Universal, Scotchbond Universal, Optibond eXTRa und Clearfil Universal Bond Quick wurden mit einem Nanohydroxylapatit (Kalident) Adhäsivapatitpasten hergestellt und diese auf je drei Schmelzprüfkörper aufgetragen. Es wurden folgende Zusammensetzungen gewählt:

30 mg Kalident first + 30 mg Adhese Universal
30 mg Kalident first + 30 mg Scotchbond Universal
30 mg Kalident first + 35 mg Optibond eXTRa
30 mg Kalident first + 30 mg Clearfil Universal Bond

In der Versuchsreihe 1 wurden die Prüfkörper jeweils nacheinander bearbeitet und nach jedem Versuchsdurchlauf die verwendeten Instrumente und der Arbeitsplatz mit 70%igem Ethanol (Carl Roth GmbH & Co KG) gesäubert, um eine mögliche Kontamination und Wechselwirkungen auszuschließen.

Alle Prüfkörper wurden mit Aqua dest. (Rotilabo, Carl Roth GmbH & Co KG) für 10 s abgespült und anschließend mit Tüchern (VWR International GmbH) und leichtem Luftstrom (Compressed Gas, Falcon Safety) getrocknet.

Vor der Applikation der Paste wurde ein Drittel der Prüfkörper mit 37,5%iger Phosphorsäure (Gel Etchant, Kerr Hawe SA) konditioniert. Nach einer Einwirkzeit von 120 s wurde die Säure rückstandsfrei mit einer Drucksprühflasche unter maximalem Druck für 60 s mit sterilem Wasser abgespült und mäßig für 3 s mit Luftstrom getrocknet.

Nach der Konditionierung der Prüfkörper wurde eine cremige, makroskopisch sichtbar homogene Paste angerührt (10-20 s). Die entstandene Paste wurde für 10 s mit einem Pinsel aufgetragen (von links nach rechts streichend) und für 5 s mittels Luftstrom getrocknet. Es folgte die Lichthärtung für 10 s.

Die Paste wurde mit einem Pinselapplikator flächig auf die Schmelzprüfkörper aufgetragen (von links nach rechts einmassierend). Die Oberfläche wurde für 2 s mit Luftstrom sanft trocken geblasen. Es folgte eine weitere Trocknung an Luft für 10 s. Die Pasten wurden für 10 s lichtgehärtet.

Im Fall von Optibond XTR wurde an nachfolgender Stelle im Protokoll für 20 s der dazugehörige Primer, wie in der Anwenderbeschreibung angegeben, einmassiert und 5 s mit Luftstrom getrocknet. Das Applikationsprotokoll ist auf der Abbildung 3.7 schematisch dargestellt.

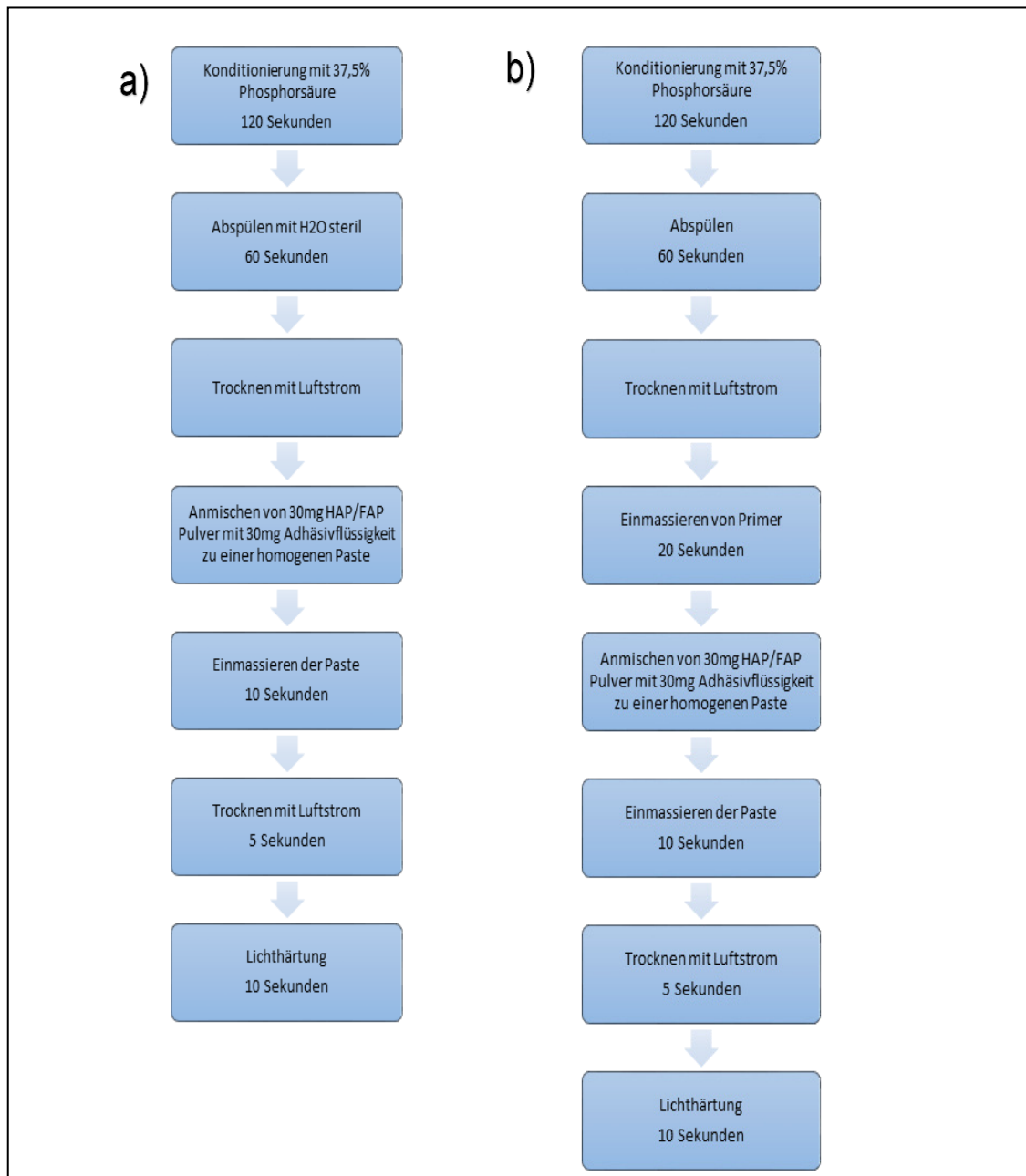


Abb. 3.7: Flussdiagramm des Applikationsprotokolls von AAP auf konditionierten Schmelzprüfkörpern, a) ohne Primer b) mit Primer (bei Optibond eXTRa)

Versuchsreihe 2

In einer zweiten Versuchsreihe wurden die genannten Adhäsive mit einem weiteren Nanohydroxylapatit von Sigma Aldrich, vermischt.

30 mg HAP1 + 30 mg Adhäsivflüssigkeit

Das Versuchsprotokoll der zweiten Versuchsreihe stellt sich analog zum Versuchsprotokoll der ersten Versuchsreihen dar. Bei vier der zwölf Prüfkörper wurde der Versuch ohne vorherige Anätzung durchgeführt.

Die Versuche wurden an vier Prüfkörpern mit Clearfil Universal Bond Quick sowie Optibond XTR mit einer veränderten Applikationsform wiederholt. Die Adhäsivapatitpaste wurde für 20 s mit einer Microbrush einmassiert und anschließend mit einem Heidemannspatel geglättet.

Versuchsreihe 3

In einer dritten Versuchsreihe wurden die Adhäsivapatitpasten, bestehend aus den Adhäsiven und einem Fluorhydroxylapatit (FAP 1), an zwölf Schmelzprüfkörpern untersucht. Das Versuchsprotokoll wurde analog zur Versuchsreihe 2 mit der veränderteren Applikationsform durchgeführt.

30 mg FAP 1 + 30 mg Adhäsivflüssigkeit

3.3.2 Versuchsteil 2 : Adhäsivapatitpasten auf Dentinprüfkörpern

Versuchsreihe 1

Analog zu den Versuchen an Schmelzprüfkörpern wurde im zweiten Versuchsteil eine Versuchsreihe mit vier Adhäsiven (Adhese Universal, Scotchbond Universal, Optibond eXTRa, Clearfil Universal Bond Quick) und zwei Nanohydroxylapatitpulvern (Kalident von Kalichem, HAP 1 von Sigma Aldrich) an insgesamt acht Dentinprüfkörpern durchgeführt.

Die Abbildung 3.8 fasst zusammen, dass die Prüfkörper mit destilliertem Wasser 10 s abgespült und mit mildem Luftstrom getrocknet wurden. Anschließend folgte eine Anätzung mit 37,5%iger Phosphorsäure. Das Säuregel wurde mit einer Microbrush 15 s einmassiert, 30 s abgespült und mit mildem Luftstrom getrocknet.

Beim Präparat Optibond XTR folgte nach der Anätzung das Einmassieren eines Primers für 20 s. Die weiteren Schritte erfolgten analog zum Protokoll der zweiten und dritten Versuchsreihe des ersten Versuchsteils.

Es wurden Nachversuche mit HAP1 und den Adhäsiven an vier Prüfkörpern durchgeführt. Dabei wurde die Ätzzeit auf 10 s verringert.

Mit den Präparaten Optibond XTR sowie Clearfil Universal Bond Quick und HAP1 wurde ein Nachversuch an je einem Prüfkörper ohne vorherige Ätzung durchgeführt.

Die Prüfkörper der Versuchsreihe mit Kalident wurden an der Bruchseite poliert (P2500) und anschließend erneut im REM untersucht.

Versuchsreihe 2

In einer zweiten Versuchsreihe wurden die Adhäsivapatitpasten (Optibond eXTRa, Clearfil Universal Bond Quick + HAP1) auf insgesamt vier Dentinprüfkörpern untersucht.

Das Versuchsprotokoll wurde, wie oben beschrieben und auf der Abbildung 3.8 verdeutlicht, mit einer Ätzzeit von 10 s durchgeführt.

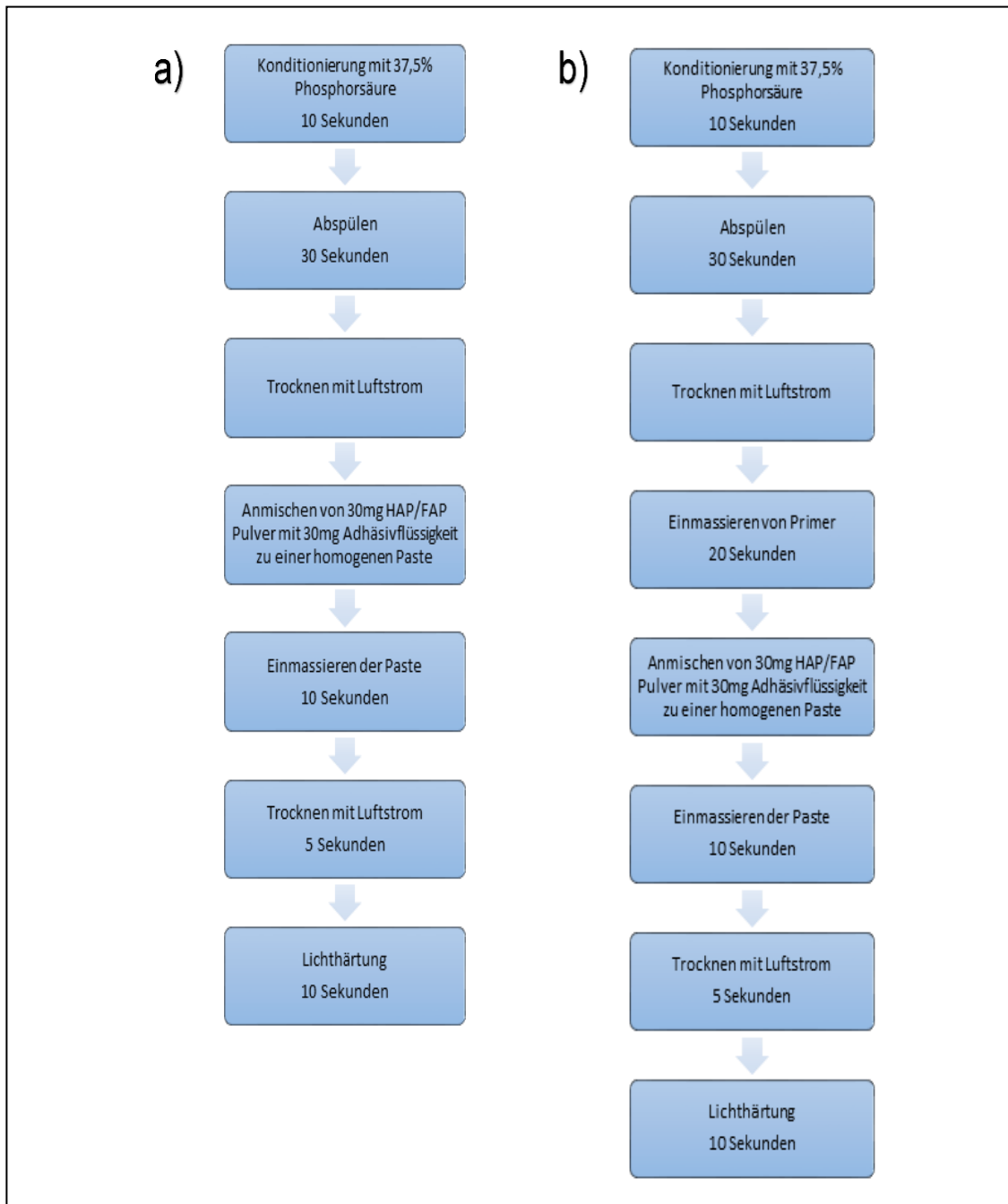


Abb. 3.8: Flussdiagramm des Applikationsprotokolls von AAP auf konditionierten Dentinprüfkörpern. a) ohne Primer b) mit Primer (bei Optibond eXTRa)

4 Ergebnisse

4.1 Applikationstechnik der Adhäsivapatitpasten

Aufgrund der hoch viskösen Konsistenz der Adhäsivapatitpaste ist ein Aufziehen mit einer Spritze nicht möglich. Die alleinige Verwendung eines Pinsels schafft zwar eine gute Verteilung der Paste, führt jedoch zu einer rauen Oberfläche. Um eine vollständige Benetzung der Prüfkörperfläche zu erreichen, ist ein mehrmaliges Auftragen notwendig, welches eine Erhöhung der Schichtstärke zur Folge hat. Unter Anwendung der Microbrushes zeigt sich eine gleichmäßige, raue und dünne Oberfläche, die an den Prüfkörperrändern größere Mengen aufwirft. Dieser Effekt ist bei der Verwendung der Microbrush „white“ ausgeprägter als bei der Verwendung der Microbrush „silver“ (Kapitel 3 Material und Methoden, 3.2.5 Applikationstechnik). Das Auftragen der Paste mithilfe eines großen Heidemannspatels führt zu einer sehr großen Schichtstärke, die gleichmäßig verteilt werden kann.

Es folgen weitere Versuche zur Verringerung der Viskosität. Nach Erhöhung der Flüssigkeitsmenge (30 mg HAP 2 + 52 mg Clearfil Universal Bond Quick) ist erneut kein Aufziehen mit der Spritze möglich. Die Verteilung mit dem Heidemannspatel erweist sich jedoch als leichter.

Schließlich kann mit der Kombination aus 15 mg HAP 2 + 60 mg Clearfil Universal Bond Quick der Spritzenkonus gefüllt werden. Jedoch erfolgt eine schnelle Härtung des Materials und eine Applikation ist nur punktförmig möglich.

Eine vierte Paste enthält 30 mg HAP 2 und 30 mg Clearfil Universal Bond Quick und wird mit Pele Tims der Größen 0 und 1 aufgetragen. Mit den Schaumstoffpellets können zwar gleichmäßige, aber nur sehr dünne Schichten erzielt werden, da der Schaumstoff den größten Anteil der AAP aufnimmt.

Es wird auch die Applikation mithilfe einer Einmalzahnbürste versucht, wobei der Auftrag der Paste zunächst kreisend (1), dann schrubbend von links nach rechts (2) erfolgt. Es lassen sich ein schnelles Aufsaugen der Paste und ein zugleich dünner, gleichmäßiger Auftrag feststellen. Es entsteht eine raue Oberfläche mit einem kreisenden oder streifenden Muster. Nach der Zusammenschau aller Ergebnisse erwies sich der Applikationsmodus Microbrush + Heidemannspatel als Methode der Wahl.

4.2 Versuchsteil 1: Adhäsivapatitpasten auf Schmelzprüfkörpern

4.2.1 Vorversuche mit Adhäsivapatitpasten

Die erste mikroskopische Untersuchung der Prüfkörper im Bruch zeigt dichte, unregelmäßig hohe Auflagerungen auf dem angeätzten Zahnschmelz und lässt eine deutliche Schichtstärke der Adhäsivapatitpaste sowie eine sichtbare Verbundzone zum Zahnschmelz erkennen (Abb. 4.1). Im SE Modus ist die AAP in der Verbundzone morphologisch kaum von der Kristallstruktur des Schmelzes zu differenzieren. Mittels BSE Detektor zeigt sich ein deutlicher Materialkontrast der beiden Schichten. Auf der Abbildung 4.1 a) wird eine Verzapfung bereits in kleinen Vergrößerungen (500x) deutlich.

Ohne vorherige Konditionierung des Zahnschmelzes ist ein Spalt zwischen Paste und Schmelzstrukturen sichtbar. Auf der Abbildung 4.1 c) lässt sich keine Verbundzone erkennen und es gibt keinen Anhalt auf eine Verzapfung in die angeätzten Schmelzprismen. Die experimentellen AAPs zeigen, unabhängig von der Konditionierung des Zahnschmelzes, in allen Versuchen der Versuchsreihe 1 eine konstante Homogenität und eine noch eher unregelmäßige Verteilung mit verschiedenen Schichtstärken.

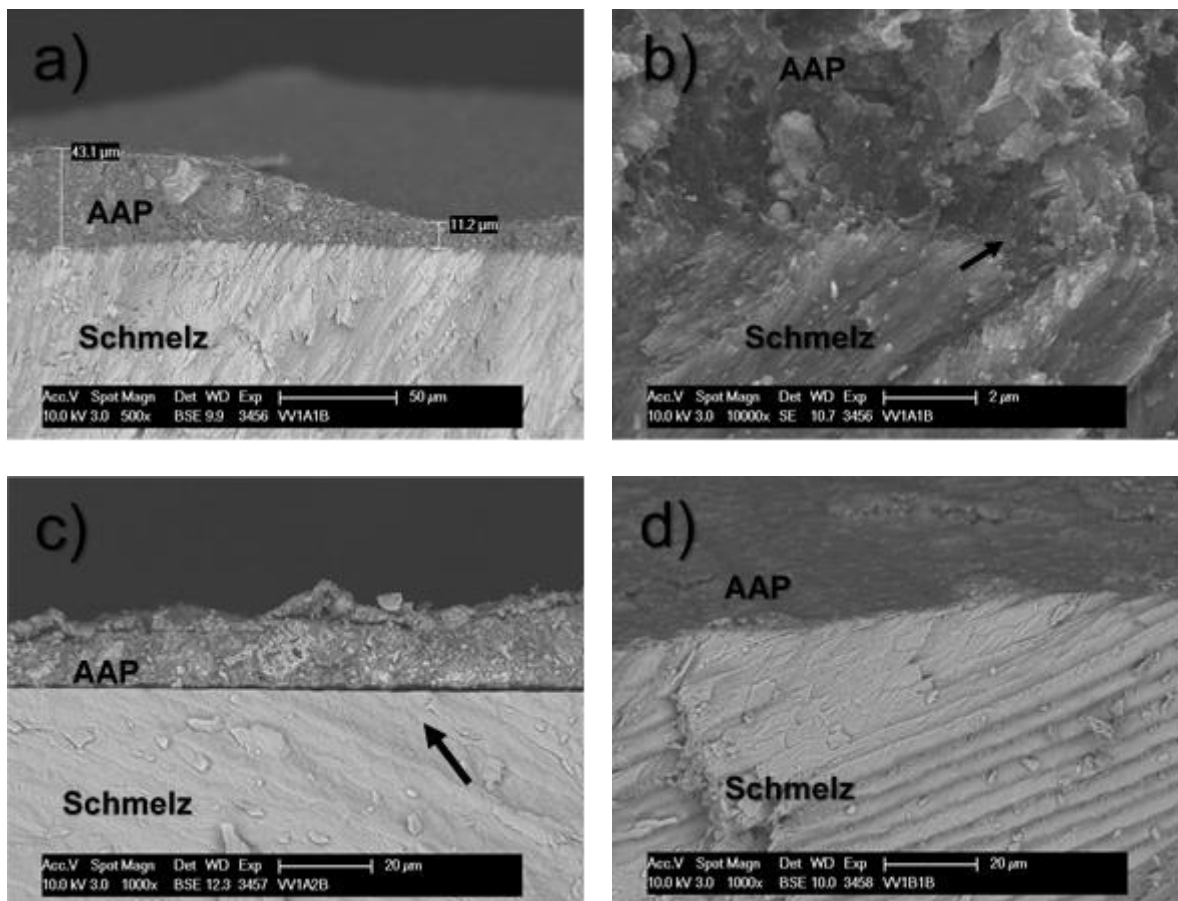


Abb. 4.1: REM BSE Aufnahmen der Bruchpräparate a)-c): AAP aus Kalident 15 mg + 2 Tropfen Adhese Universal. a) b) Schmelz konditioniert. Es sind AAP Auflagerungen zu erkennen, die spaltfrei der konditionierten Schmelzoberfläche aufliegen. Es wird ein Verbund im Sinne einer Verzapfung (Pfeil) sichtbar. Die AAP Schichten erreichen eine Höhe von 11,2 µm-43,1 µm. c) Schmelz unkonditioniert: Es zeigt sich ein Spalt zwischen der AAP und der nicht konditionierten Schmelzoberfläche (Pfeil). d) AAP aus Kalident 15 mg + 2 Tropfen G-Premio, konditioniert. Nur mittels BSE Detektor sind sehr dünne AAP Auflagerungen zu erkennen. Originalvergrößerungen: 500fach (a), 1000fach (c, d), 10.000fach (b).

Bei Verwendung des Präparates G-Premio lassen sich auf der Abbildung 4.1. d) AAP Schichten von geringerer Stärke erkennen. Eine Beurteilung hinsichtlich einer, mit den anderen Präparaten vergleichbaren Verbundzone ist nicht möglich. Das Präparat Scotchbond Universal zeigt auf der Abbildung 4.2 b) mit vorheriger Anätzung auch einen eindeutigen Verbund zum Zahnschmelz. Ohne Konditionierung ist auf der Abbildung 4.2 a) eine kontrastlose Zone im Sinne eines luftgefüllten Spaltraumes zu erkennen. Die Präparate Optibond eXTRa (Abb. 4.2. c) und Clearfil Universal Bond Quick (Abb. 4.2 d) zeigen dagegen auch ohne vorherige Anätzung einen spaltfreien Verbund zur Zahnoberfläche ohne Verzapfung. Jedoch sind die hierbei erzeugten Schichtstärken sehr gering.

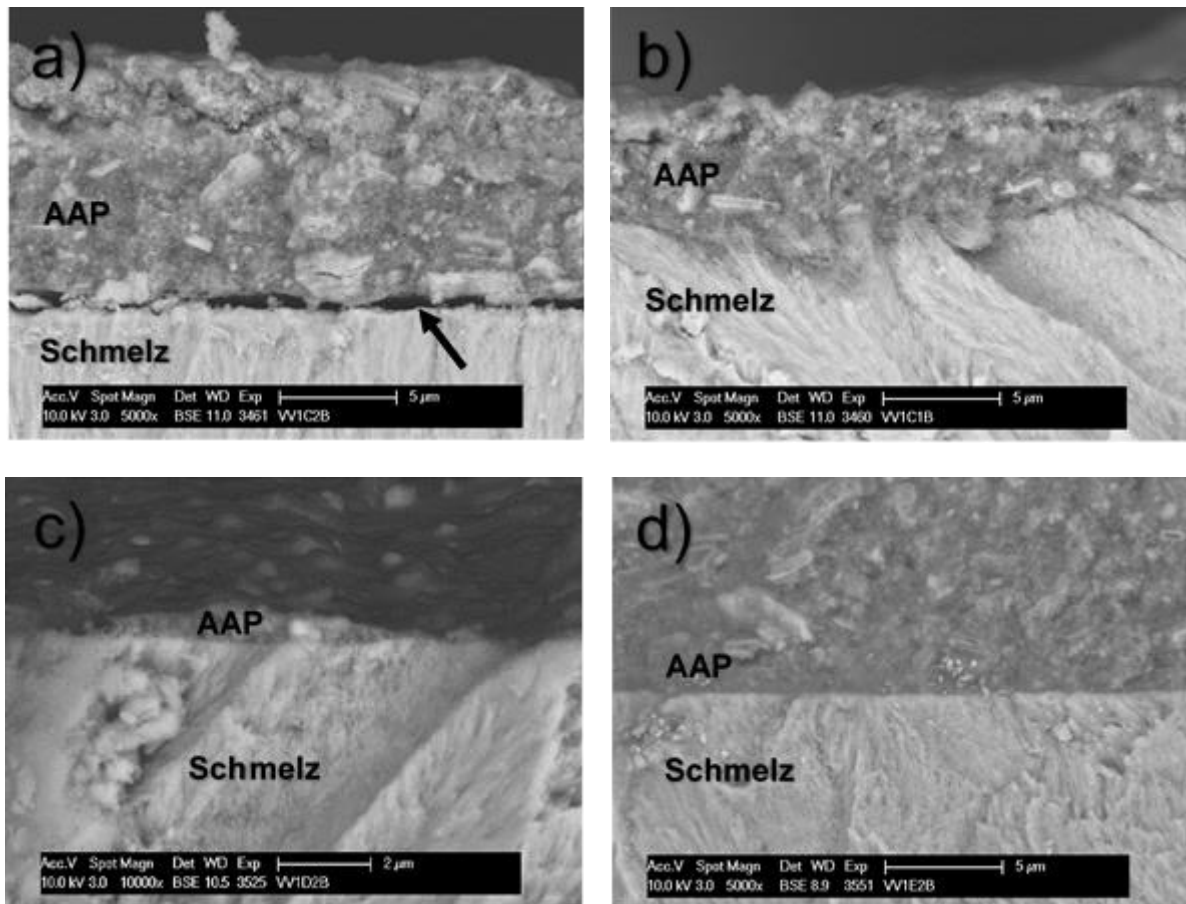


Abb. 4.2: REM BSE Aufnahmen der Bruchpräparate a)-c): AAP aus Kalident 15 mg + Scotchbond Universal. a) Schmelz unkonditioniert. Ohne vorherige Ätzung der Schmelzoberfläche ist ein deutlicher Spalt zwischen AAP und Schmelzoberfläche (Pfeil) zu erkennen. b) Schmelz konditioniert. Nach Anätzung zeigt sich ein spaltfreier, zapfenartiger Verbund zum Zahnschmelz. c) AAP aus Kalident 15 mg + Optibond eXTRa 30 mg, Schmelz unkonditioniert. Es ist ein spaltfreier Verbund der AAP zur Zahnoberfläche zu erkennen. Die AAP erreicht eine geringe, ungleichmäßige Schichtstärke. d) AAP aus Kalident 15 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, Schmelz unkonditioniert. Auch ohne vorherige Ätzung zeigt sich ein spaltfreier Verbund zum Zahnschmelz ohne erkennbares Verzapfungsmuster. Originalvergrößerungen: 5000fach (a, b, d), 10.000fach (c).

Oberflächen

Bei der Betrachtung der Oberflächen in Abbildung 4.3 a) und c) lässt sich eine netzartige Matrixstruktur erkennen, in welche die Hydroxylapatit Partikel homogen eingebunden sind. Nach Erhöhung der Feststoffmenge zeigt sich eine wesentliche Veränderung der Oberfläche zu einer dichten Matrix mit homogen eingeschlossenen Füllkörpern.

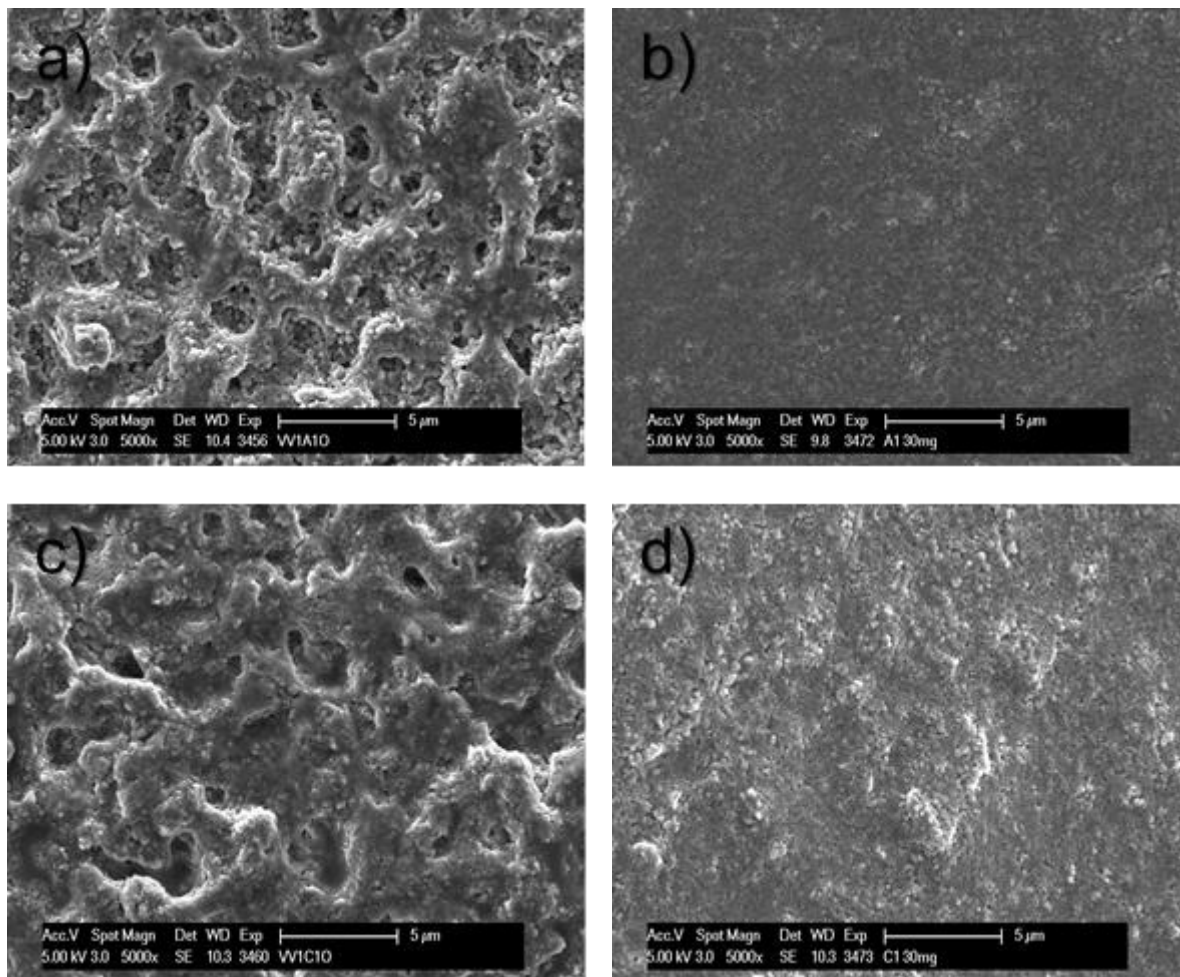


Abb. 4.3: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-d): a) AAP aus Kalident 15 mg + 2 Tropfen Adhese Universal. Es zeigt sich eine netzartige Matrixstruktur aus Apatitpartikeln und Adhäsivflüssigkeit. b) AAP aus Kalident 30 mg + 2 Tropfen Adhese Universal. Es sind sichtbar glattere und dichtere Oberflächen nach Erhöhung des Feststoffanteils zu erkennen. c) AAP aus Kalident 15 mg + 1 Tropfen Scotchbond Universal, d) AAP aus Kalident 30 mg + 1 Tropfen Scotchbond Universal, Schmelz konditioniert. Originalvergrößerungen: 5000fach (a, b, c, d).

4.2.2 Versuchsreihe 1: Adhäsivapatitpasten mit Kalident

Kalident + Adhese Universal

Oberflächen

Die Adhäsivapatitpaste aus der Kombination von Kalident und Adhese Universal zeigt eine sehr raue Oberfläche. Es werden dichte und homogene Auflagerungen erzeugt, in denen die heterogenen, amorphen Apatitpartikel zufällig verteilt scheinen.

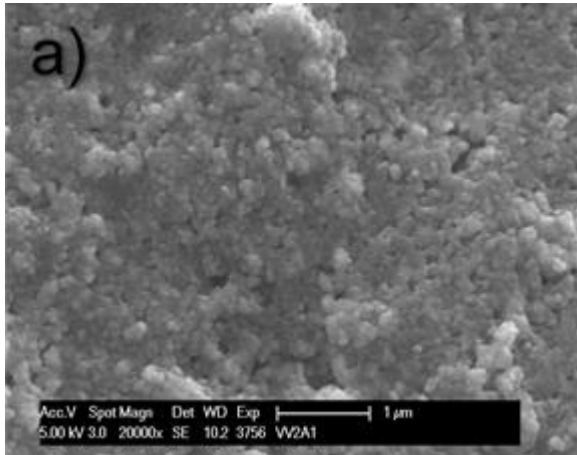


Abb. 4.4: REM SE Oberflächenaufnahmen a): AAP aus Kalident 30 mg + Adhese Universal 30 mg, Schmelz konditioniert. Es ist eine raue Oberfläche mit homogen eingebundenen Apatitpartikeln und Adhäsivmolekülen zu erkennen. Originalvergrößerung 20 000fach.

Bruch

Die Aufnahmen der Bruchpräparate zeigen mikroskopisch sichtbare, homogene Auflagerungen von stark variierender Höhe. Es ist ein spaltfreier Verbundbereich mit einer mikromechanischen Verankerung am Schmelz in Form eines regelmäßigen Verzäpfungsmusters zu erkennen, welches in der Abbildung 4.5 b) deutlich zu erkennen ist. Unter höherer Vergrößerung zeigt sich auf Abbildung 4.5 c) die Invasion von AAP Material in der Ultrastruktur des Schmelzes.

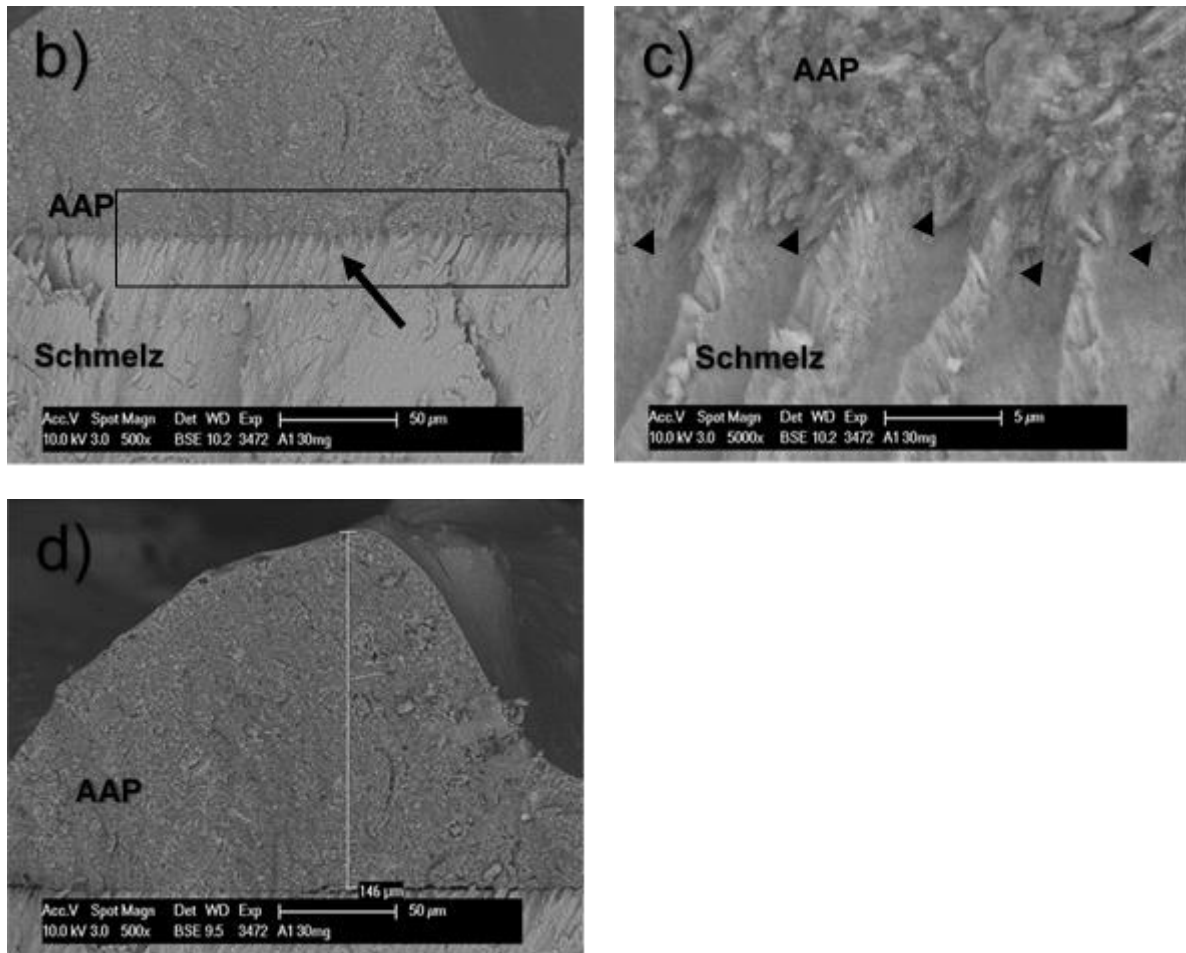


Abb. 4.5: REM BSE Aufnahmen der Bruchpräparate: b)-d) AAP aus Kalident 30 mg + Adhese Universal 30 mg, konditioniert. Es sind mikroskopisch sichtbare Auflagerungen (146 µm) zu erkennen, die mit der Schmelzsubstanz spaltfrei verbunden sind. Eine Verzapfung ist nachweisbar (Pfeilspitzen). Originalvergrößerungen: 500fach, 5000fach.

Thermocycling

Die Abbildung 4.6 a) zeigt den Prüfkörper nach 3000 Zyklen Thermocycling. Es lassen sich feine Risse auf der Pastenoberfläche erkennen bei sonst geringer Beeinflussung der Oberflächenmorphologie. In höherer Vergrößerung ist auf den Abbildungen 4.6 b) und c) eine weitgehend zusammenhängende Matrix zu erkennen, die einzelne Mikroporositäten aufweist (bis zu 2,13 μm).

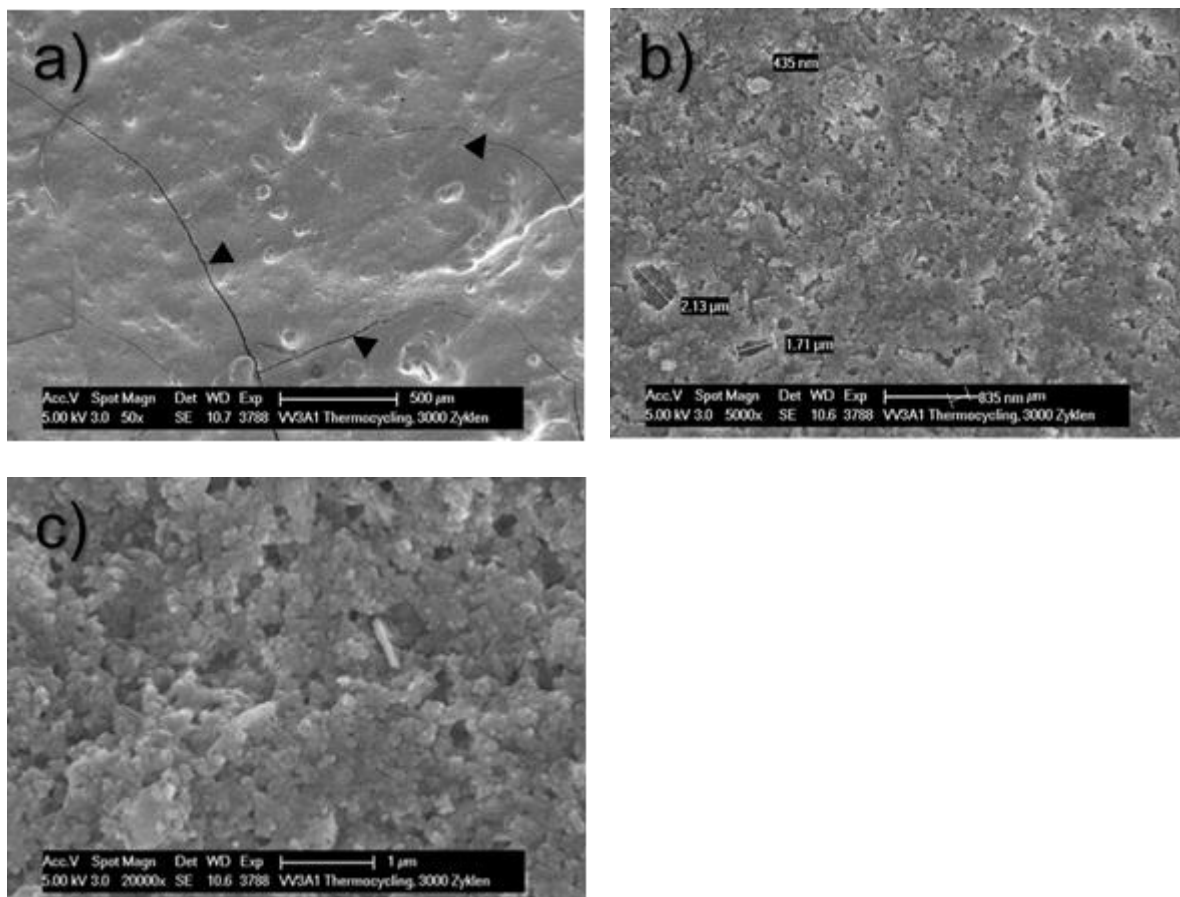


Abb. 4.6: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-c): Kalident 30 mg + Adhese Universal 30 mg, konditioniert. Nach 3000 Zyklen Thermocycling zeigt sich eine wenig beeinflusste Pastenoberfläche mit feinen Rissen (Pfeilspitzen). In höherer Vergrößerung sind Mikroporositäten erkennbar (435 nm, 1,71 μm , 2,13 μm). Originalvergrößerung 20 000fach.

Die Abbildungen 4.7 a) und b) der Bruchpräparate zeigen keine morphologische Beeinflussung der AAP durch das Thermocycling. Es lässt sich ein stabiler Verbund zwischen AAP und Zahnschmelz feststellen, der auch nach 3000 Zyklen Thermocycling ein regelmäßiges Verzapfungsmuster am Zahnschmelz zeigt.

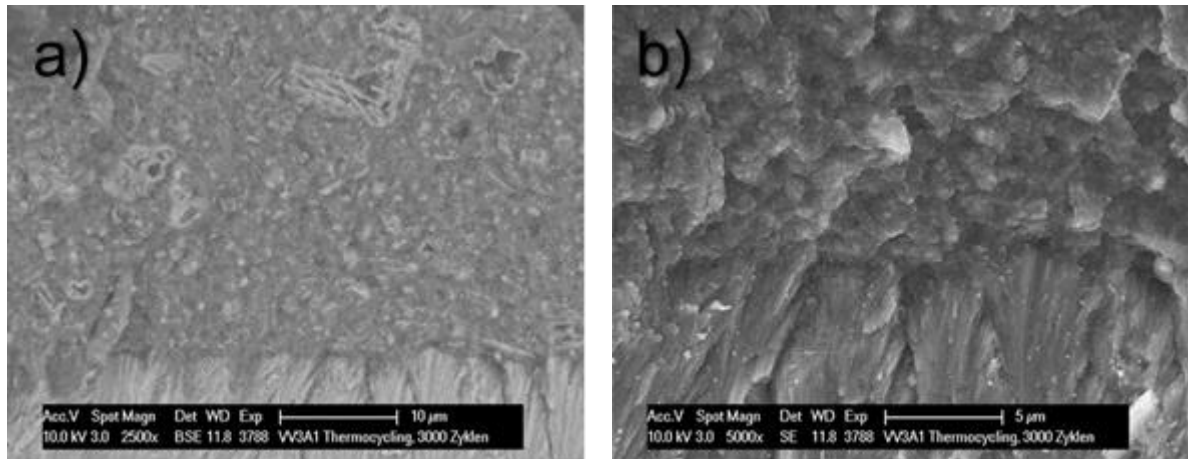


Abb. 4.7: REM SE, BSE Aufnahmen der Bruchpräparate a)-b): AAP aus Kalident 30 mg + Adhese Universal 30 mg, Schmelz konditioniert. Nach 3000 Zyklen Thermocycling erkennt man homogene, stabile AAP Auflagerungen, in denen amorphe Kalidentpartikel zu sehen sind. Es zeigt sich ein regelmäßiger, zapfenartiger Verbund zur Schmelzoberfläche. Originalvergrößerungen 2500fach (a), 5000fach (b).

Säure-Politur-Airscaling

Auf der Übersichtsaufnahme in Abbildung 4.8 a) werden die einzelnen Zonen der Oberflächenbearbeitung dargestellt. Erkennbar sind eine deutlich kontrastärmere Ätzzone sowie ein Politur- und Airscalerbereich. Höhere Vergrößerungen in den Abbildungen 4.8 b) und c) zeigen ein netzartiges Ätzmuster. In der Apatitmatrix lassen sich größere Hohlräume erkennen, was auf die Herauslösung von größeren, amorphen Apatitpartikeln hindeutet.

Nach der Politur lässt sich auf der Abbildung 4.8 d) eine deutliche Glättung der Pastenoberfläche feststellen. Strukturelle Unebenheiten sind lediglich unter höherer Vergrößerung feststellbar. Auch auf der geglätteten Oberfläche werden die Größenunterschiede der amorphen Kalidentpartikel in der AAP sichtbar.

Die Schallbearbeitung führt zu heterogenen, rissigen und rauen Oberflächen. Es zeigen sich auf den Abbildungen 4.8 e) und f) keine Ablösungen der AAP von der konditionierten Schmelzoberfläche.

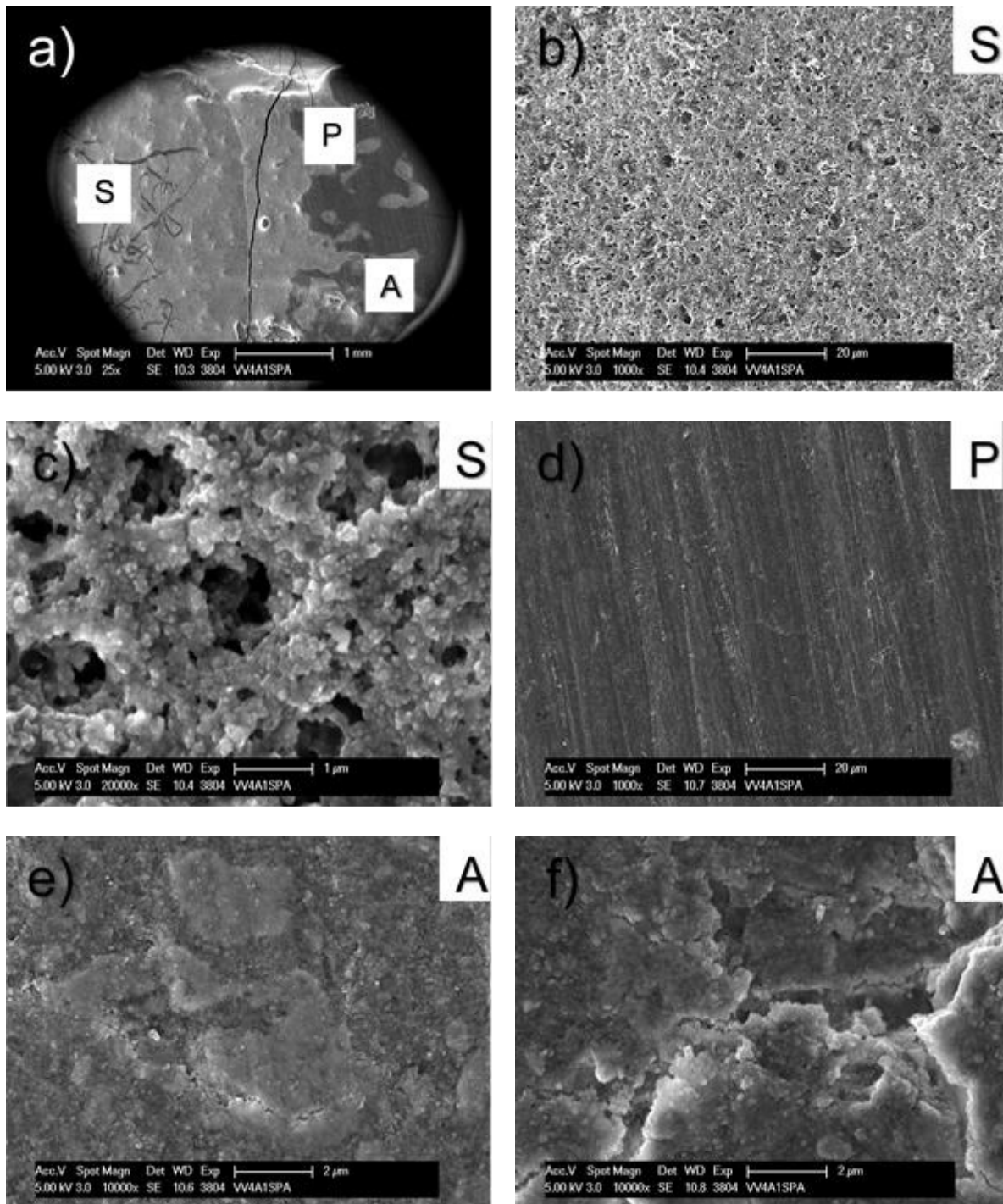


Abb. 4.8: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-f): Kalident 30 mg + Adhese Universal 30 mg, konditioniert. Die AAP zeigen sich den Oberflächenbearbeitungen gegenüber stabil. b)-c) Nach Säureätzung (S) ist eine netzartig aufgelockerte Matrixstruktur mit herausgelösten Hydroxylapatitpartikeln (Pfeilspitzen) zu erkennen. d) Nach der Politur (P) zeigt sich eine geglättete Oberfläche mit nachweisbarem Apatitmaterial. e)-f) Das Airscaling (A) führte zu einer heterogenen, rauen Oberfläche. Originalvergrößerungen 25fach, 1000fach, 10.000fach, 20.000fach.

Der Verbund der AAP zum Zahnschmelz ist nach den Oberflächenbearbeitungen auf der Abbildung 4.9 weiterhin spaltfrei und lässt ein Verzapfungsmuster erkennen. Innerhalb der AAP Auflagerungen sind auf der Abbildung 4.9 b) einzelne Hohlräume im Sinne von Auslösungen amorpher Apatitpartikel zu sehen.

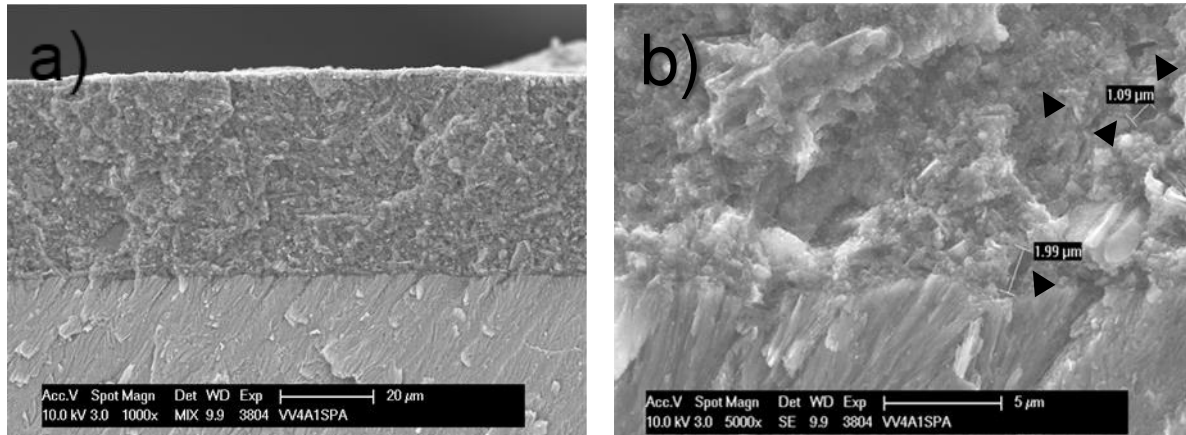


Abb. 4.9: REM SE, MIX Aufnahmen der Bruchpräparate a)-b): AAP aus Kalident 30 mg + Adhese Universal 30 mg, Schmelz konditioniert. Der Verbund zur Schmelzoberfläche ist nach der Oberflächenbearbeitung als stabiles Verzapfungsmuster zu erkennen. Nach Säureätzung (S) zeigen sich einzelne Auslösungen (Pfeilspitzen) von Hydroxylapatitpartikeln (1,09 µm-1,99 µm). Originalvergrößerungen: 1000fach (a), 5000fach (b).

Kalident + Scotchbond Universal

Oberfläche

Die AAP Kombination aus Kalident und Scotchbond Universal zeigt eine raue Pastenoberfläche mit amorphen Kalidentpartikeln in einer homogenen AAP Matrix.

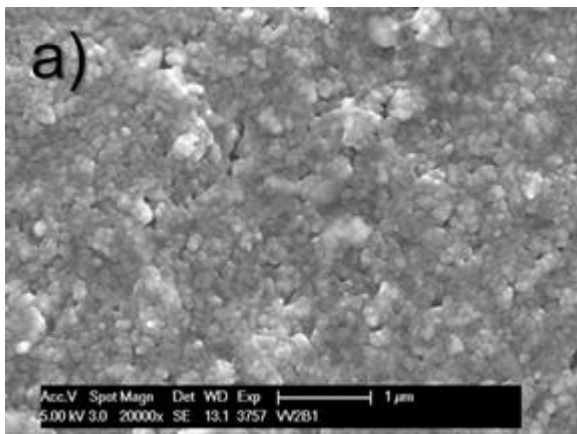


Abb. 4.10: REM SE Oberflächenaufnahme a): AAP aus Kalident 30 mg + Scotchbond Universal 30 mg, Schmelz konditioniert. Es ist eine raue Oberfläche mit homogen eingebundenen, heterogenen Hydroxylapatitpartikeln (Pfeile) zu erkennen. Originalvergrößerung: 20 000fach (a).

Bruch

Die Aufnahmen der Bruchpräparate auf der Abbildung 4.11 a) zeigen gleichmäßig sichtbare AAP Auflagerungen (199 μm breit). Innerhalb der sehr homogenen AAP lassen sich auf der Abbildung 4.11 b) unterschiedlich große, amorphe Kalidentpartikel erkennen. Es ist ein spaltfreier Verbundbereich zwischen AAP und Schmelz sichtbar mit einem regelmäßigen, zapfenartigen Verankerungsmuster.

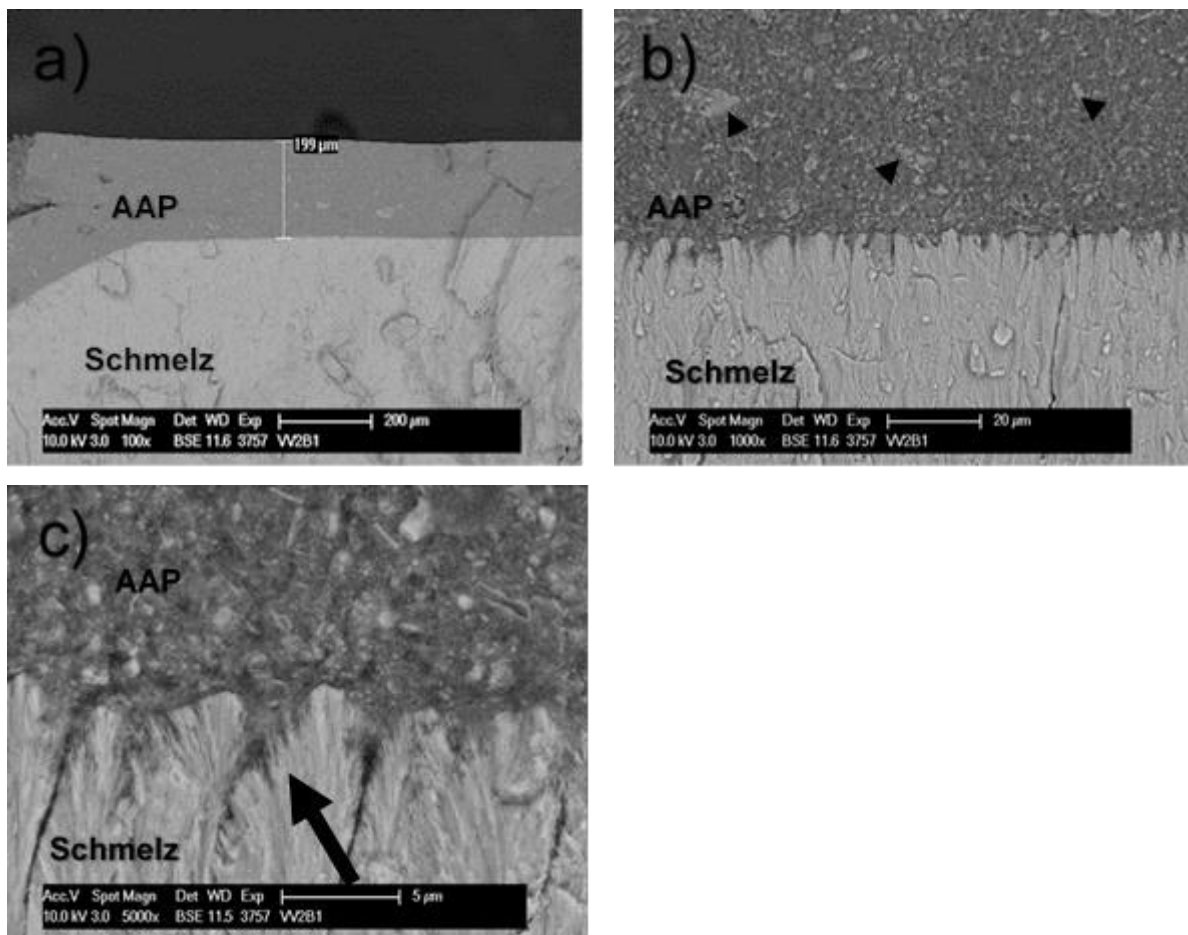


Abb. 4.11: REM BSE Aufnahmen der Bruchpräparate a)-c): AAP aus Kalident 30 mg + Scotchbond Universal 30 mg, Schmelz konditioniert. a) Es zeigen sich mikroskopisch sichtbare (199 μm) AAP Auflagerungen auf der Schmelzoberfläche. b) Innerhalb der Paste zeigen sich bei Kalident heterogene Partikel, die homogen und dicht eingebunden sind (Pfeilspitzen) c) In höherer Vergrößerung ist ein ausgeprägtes Verzafungsmuster mit unterschiedlich langen Zapfen (Pfeil) zu erkennen. Originalvergrößerungen: 100fach (a), 1000fach (b), 5000fach (c).

Thermocycling

Die Oberflächen der AAP-Kombination aus Kalident und Scotchbond Universal zeigen nach 3000 Zyklen Thermocycling in der Abbildung 4.12 a) einen Bruchspalt, der über die gesamte Prüfkörperoberfläche verläuft. Bei der Betrachtung in höherer Vergrößerung in Abbildung 4.12 b) zeigt sich die gesamte Matrix von Mikrospalten netzartig durchsetzt. Die 20.000 fache Vergrößerung zeigt in Abbildung 4.12 c) eine Auflockerung der homogenen Adhäsivapatitpaste.

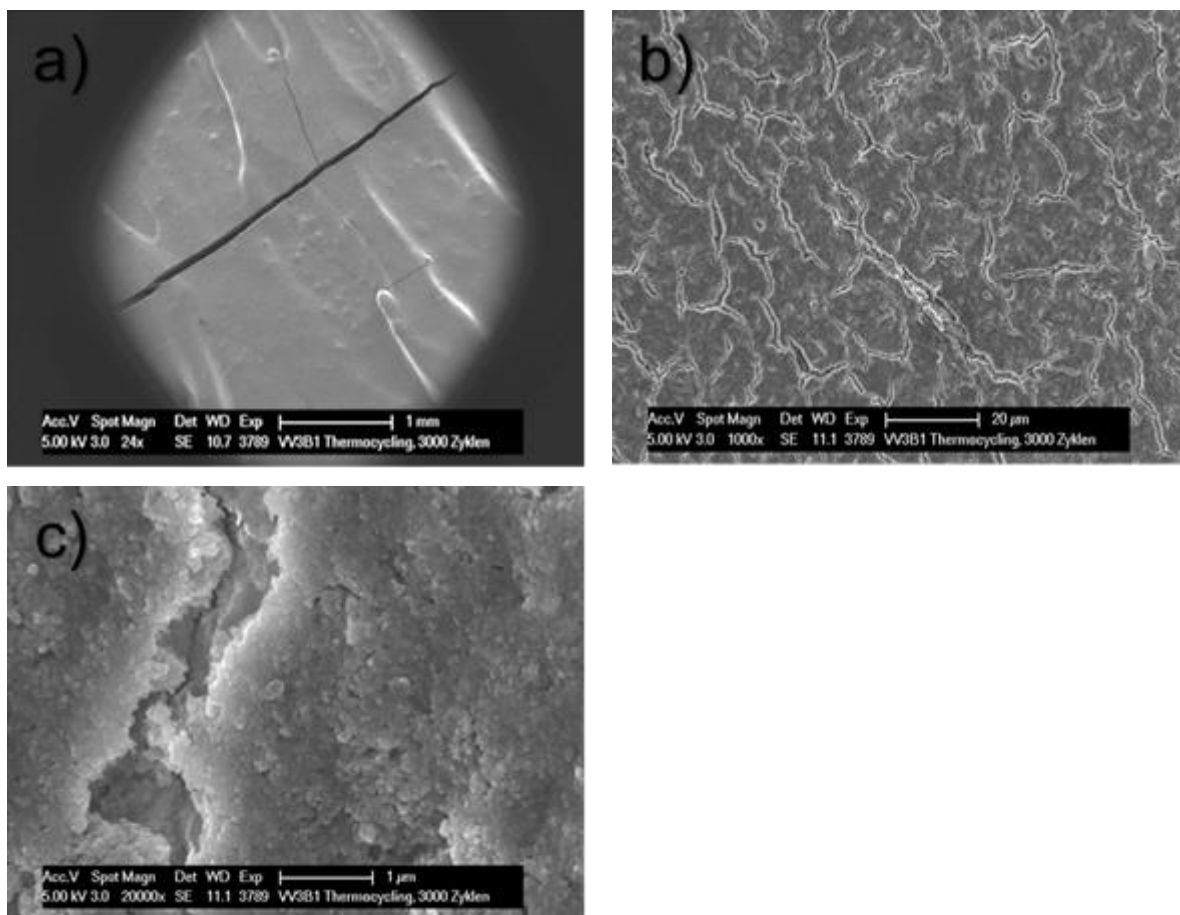


Abb. 4.12: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-c): AAP aus Kalident + Scotchbond Universal, Schmelz konditioniert. a) Nach 3000 Zyklen Thermocycling erkennt man auf der Oberfläche vertikal und horizontal durch die Paste verlaufende Risse. b) In höherer Vergrößerung erscheint die gesamte Matrix der AAP von Rissen durchzogen. c) Die Füllkörper aus Nanohydroxylapatit bleiben stabil. Originalvergrößerung: 24fach (a), 1000fach (b), 20.000fach (c).

Die Aufnahmen der Bruchpräparate zeigen nach 3000 Zyklen Thermocycling in der Abbildung 4.13 einen stabilen, spaltfreien Verbund der AAP zur Schmelzoberfläche mit einer zapfenartigen Verankerung. Unterhalb des Verbundbereiches fallen in der Abbildung 4.13 a) dunklere Zonen auf, die sich nicht eindeutig dem Schmelz bzw. der AAP zuordnen lassen und am Ehes-ten als Materialabsprengungen in Folge des Bruchvorgangs zu interpretieren sind.

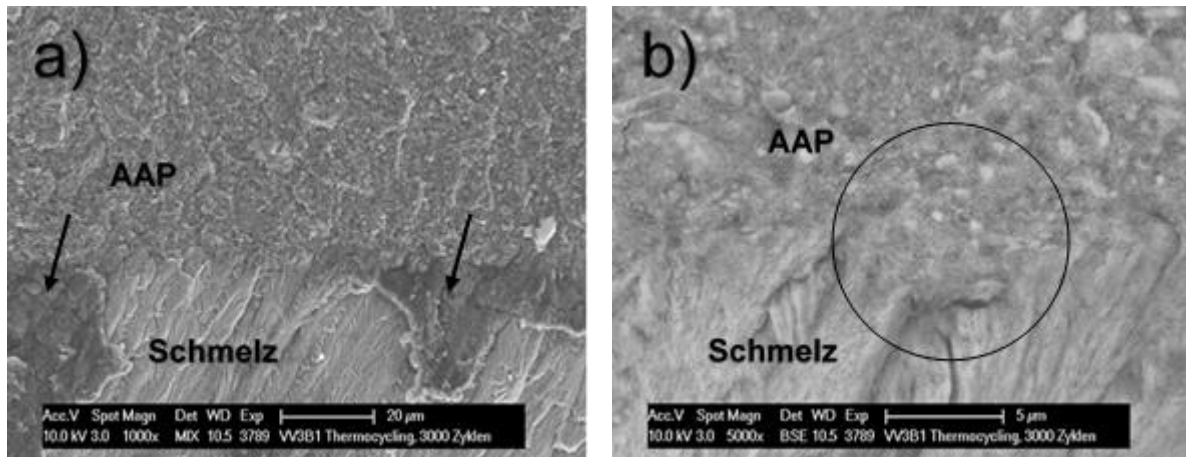


Abb. 4.13: REM BSE, MIX Aufnahmen der Bruchpräparate a)-b): AAP aus Kalident 30 mg + Scotchbond Universal 30 mg, konditioniert. Nach 3000 Zyklen Thermocycling zeigt sich ein stabiler Verbund der AAP zur Schmelzoberfläche. Unterhalb des Verbundbereiches fallen dunklere Zonen auf (Pfeile). b) Es ist eine zapfenartige Verankerung im Zahnschmelz zu erkennen (Kreis). Originalvergrößerungen: 1000fach (a), 5000fach (b).

Säure-Politur-Airscaling

Die Übersichtsaufnahme auf der Abbildung 4.14 a) zeigt die auf der Prüfkörperoberfläche differenzierten Zonen der Oberflächenbearbeitungen. Betrachtet man unter höherer Vergrößerung auf der Abbildung 4.14 b) den Oberflächenbereich, an dem eine Säuretoleranztestung durchgeführt wurde, so erkennt man eine weitgehend säureresistente AAP Matrix, aus der größere, amorphe Kaildentpartikel herausgelöst scheinen. Die Politur der AAP führt zu einer deutlich glatten Pastenoberfläche. Das Airscaling führt zu einer starken Auflockerung des homogenen Pastenverbundes, jedoch zu keiner messbaren Materialablösung.

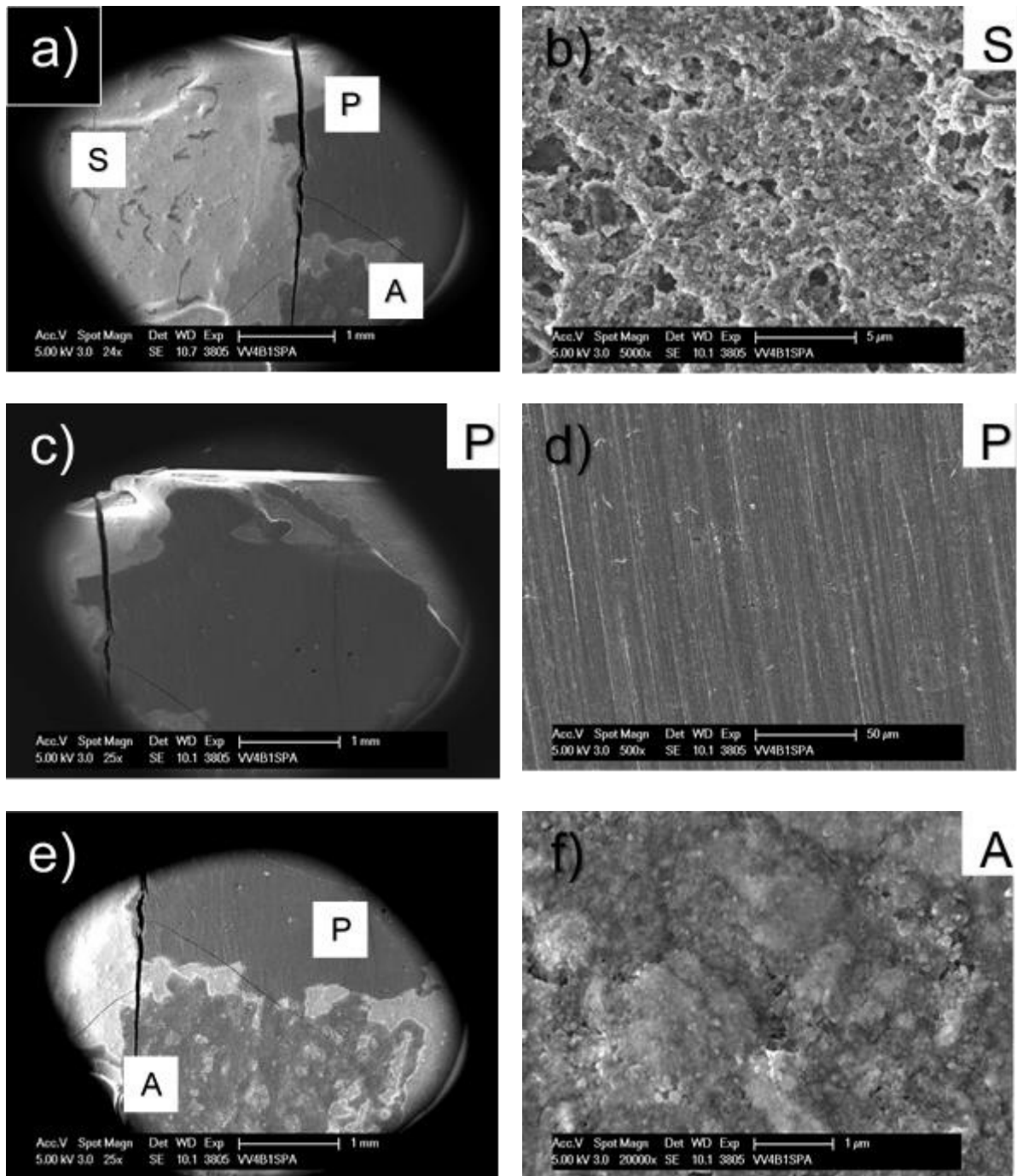


Abb. 4.14: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-f): Kalident 30 mg + Scotchbond Universal 30 mg, konditioniert. Die Oberflächen der AAP stellen sich nach den Werkstoffprüfverfahren stabil dar. b) nach Säureätzung (S) zeigt sich eine aufgelockerte Matrixstruktur bei einer weiterhin dichten AAP Schicht auf der Zahnoberfläche. c)-d) Die Politur (P) schafft eine glatte Oberfläche. f) Das Airscaling (A) führt zu einer heterogenen, rauen Oberfläche bei einer erhaltenen homogenen Matrix. Originalvergrößerungen: 24fach (a), 25fach (c, e), 500fach (d), 5000fach (b), 20 000fach (f).

Bruch

Nach den Oberflächenbearbeitungen zeigt sich auf der Abbildung 4.15 ein davon unbeeinflusster, stabiler Verbundbereich mit deutlicher mikromechanischer Verankerung in Form einer Verzapfung im Schmelzbereich.

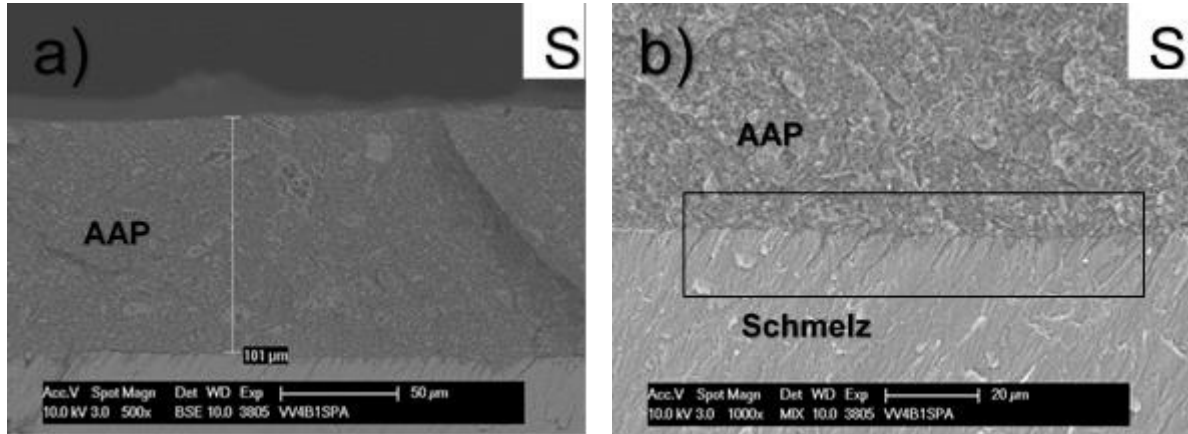


Abb. 4.15: REM BSE MIX Aufnahmen der Bruchpräparate a)-b): AAP aus Kalident 30 mg + Scotchbond Universal 30 mg, konditioniert. Nach den Oberflächenbearbeitungen zeigen sich weiterhin sichtbare und messbare (101 µm breite) AAP Auflagerungen mit einem stabilen Verbund in Form eines regelmäßigen Verzapfungsmusters (Kasten). Originalvergrößerungen: 500fach (a), 1000fach (b).

Kalident + Optibond eXTRa*Oberfläche*

Die Oberfläche der AAP-Kombination mit dem Adhäsivsystem Optibond eXTRa ist als rau zu beschreiben. Es zeigt sich eine homogene Einbindung von unterschiedlich großen Nanohydroxylapatitpartikeln in einer dichten AAP Matrix.

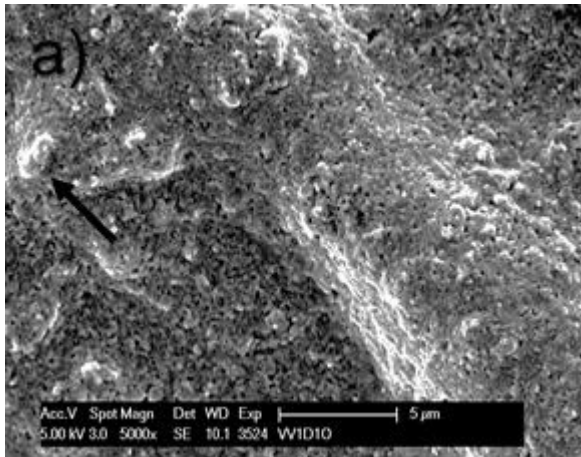


Abb. 4.16: REM SE Oberflächenaufnahme a): AAP aus Kalident 30 mg + Optibond eXTRa 30 mg, Schmelz konditioniert. Es zeigt sich eine dichte homogene AAP Oberfläche mit einzelnen größeren Hydroxylapatitpartikeln (Pfeil). Originalvergrößerung: 5000fach (a).

Bruch

Die Aufnahmen der Bruchpräparate zeigen auf der Abbildung 4.17 sichtbare, homogene AAP Auflagerungen auf dem Schmelz. Unter höherer Vergrößerung lassen sich innerhalb der AAP Auflagerungen die deutlichen Größen- und Formunterschiede der amorphen Kalidentpartikel erkennen. Es zeigt sich ein spaltfreier Verbundbereich mit einem eher feinen, gering ausgeprägten Verzäpfungsmuster.

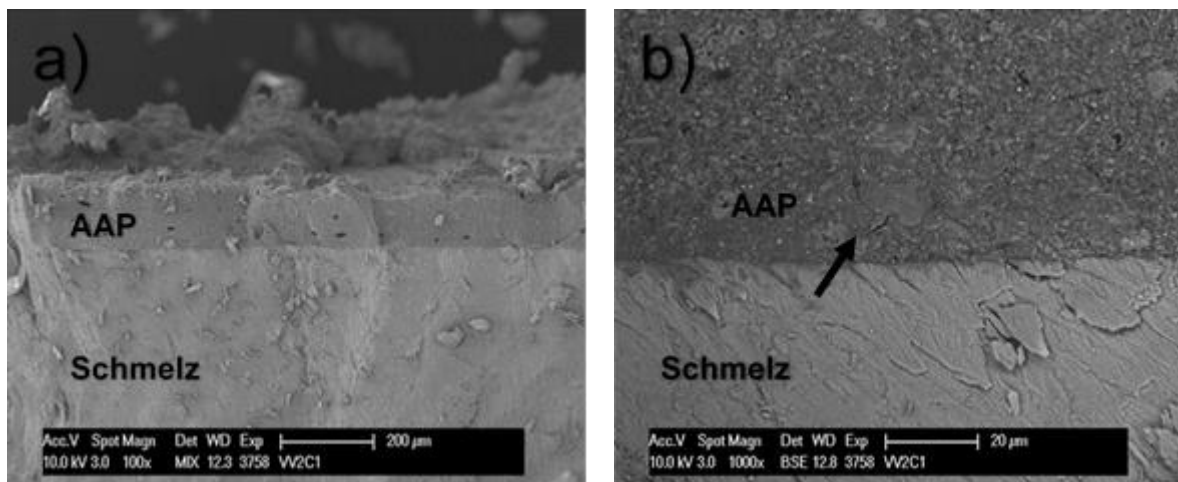


Abb. 4.17: REM BSE, MIX Aufnahmen der Bruchpräparate a)-b): AAP aus Kalident 30 mg + Optibond eXTRa 35 mg. Es sind homogene, mikroskopisch sichtbare AAP Auflagerungen zu erkennen. Die Oberflächen erscheinen sehr rau. Unter 1000facher Vergrößerung erkennt man eine feine Verzäpfung (Pfeil). Originalvergrößerungen: 100fach (a), 1000fach (b).

Thermocycling

Die AAP-Kombination aus Optibond eXTRa und Kalident weist innerhalb der ersten Versuchsreihe die größte Veränderung nach Thermocycling auf. Auf der Abbildung 4.18 lassen sich auf der Übersichtsaufnahme sehr unebene, heterogene Auflagerungen erkennen. Die AAP Oberfläche scheint zu den Randbereichen hin instabil und stark ausgewaschen zu sein. Unter höherer Vergrößerung zeigt sich eine sehr raue, aber dennoch stabile Pastenoberfläche.

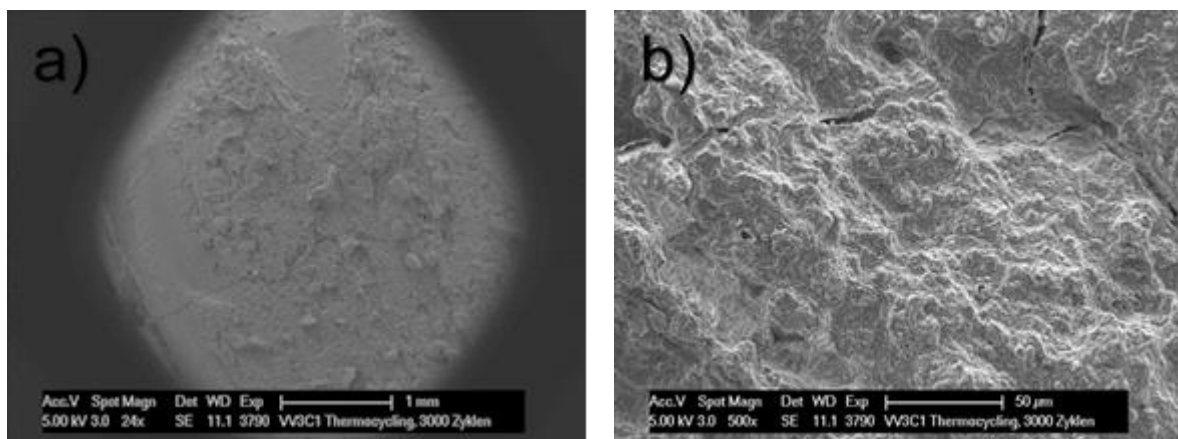


Abb. 4.18: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-b): AAP aus Kalident 30 mg + Optibond eXTRa 30 mg, Schmelz konditioniert. Nach 3000 Zyklen Thermocycling lässt sich eine raue, inhomogene Oberfläche erkennen. Bei höherer Vergrößerung zeigt sich ein stabiles Pastenmaterial. Originalvergrößerungen: 24fach (a), 500fach (b).

Bruch

Bei der Betrachtung der Aufnahmen der Bruchpräparate zeigt sich ein stabiler Verbundbereich mit einer mikromechanischen Verankerung am Zahnschmelz in Form eines gering ausgeprägten Verzäpfungsmusters.

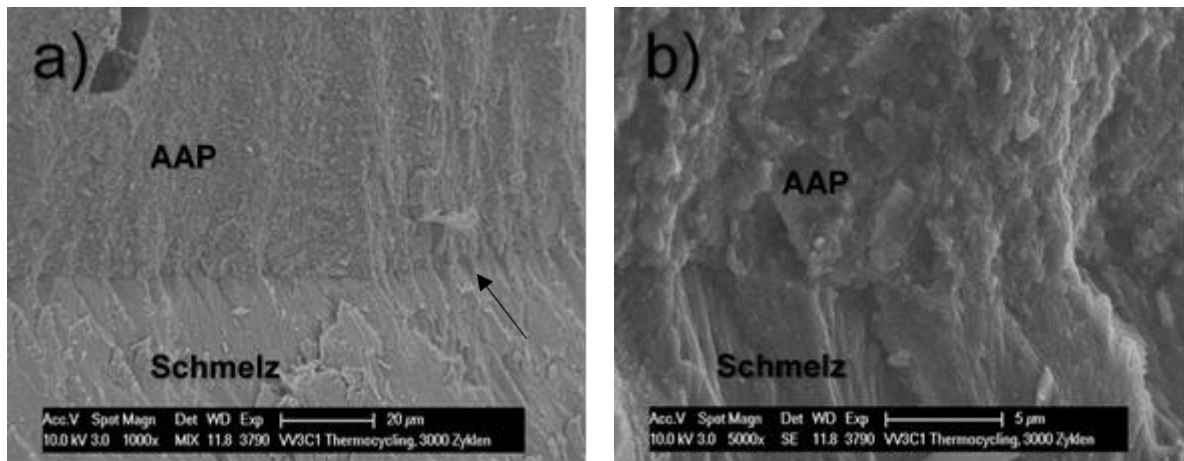
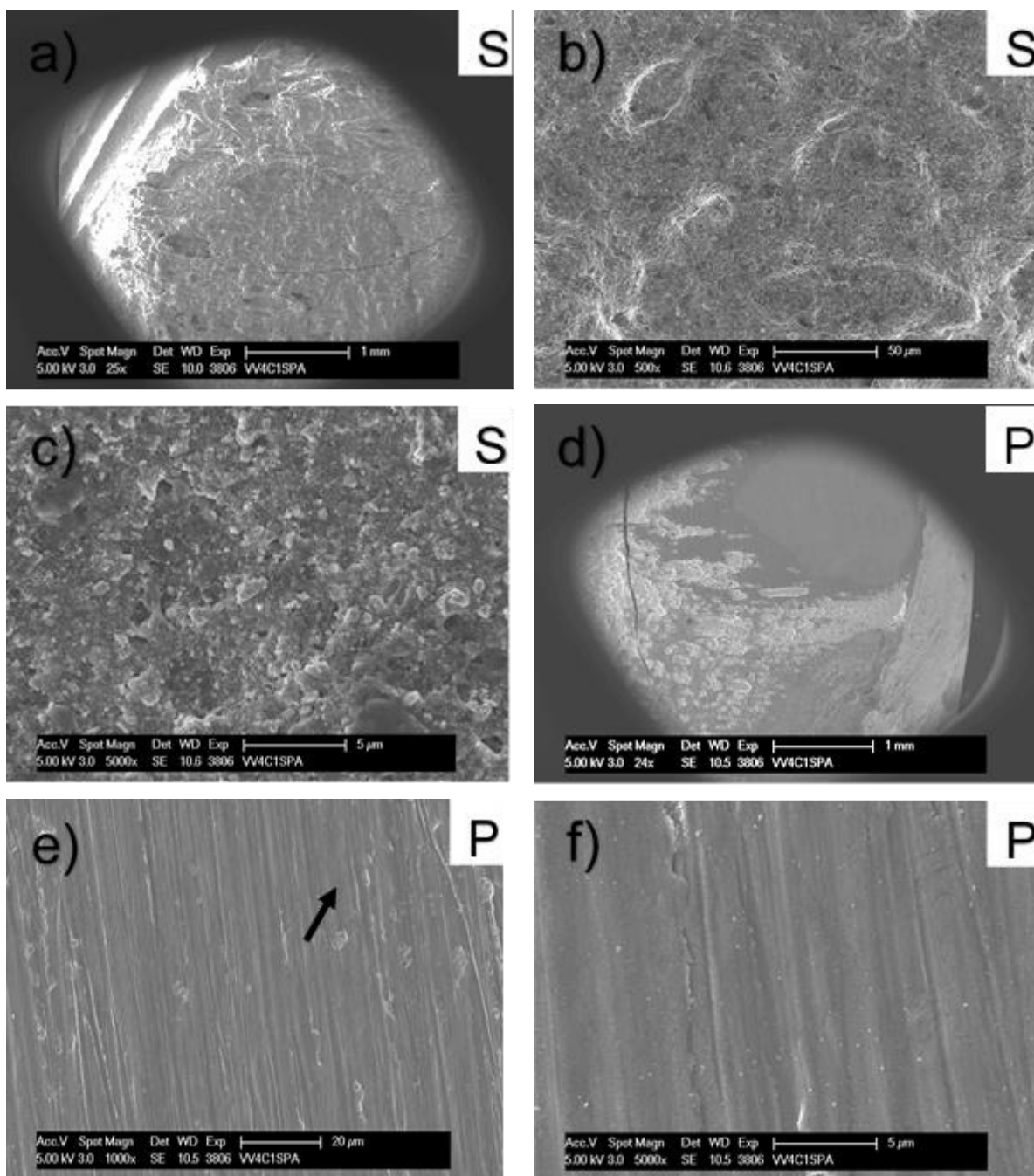


Abb. 4.19: REM SE, MIX Aufnahmen der Bruchpräparate a)-b): AAP aus Kalident 30 mg + Optibond eXTRa 30 mg, Schmelz konditioniert. Nach 3000 Zyklen Thermocycling ist ein stabiler Verbund zur Schmelzoberfläche mit einer schwach ausgeprägten Verzäpfung zu erkennen (Pfeil). Originalvergrößerungen: 1000fach (a), 5000fach (b).

Säure-Politur-Airscaling

Die Oberflächenaufnahmen nach dem Säuretoleranztest, welche auf der Abbildung 4.20 a)-c) zu erkennen sind, zeigen weniger eine Auflösung der Matrix und vielmehr die Herauslösung von einzelnen Füllstoffen. Die AAP – Oberfläche scheint der Anätzung gegenüber stabil zu sein. Die Politurergebnisse in Abbildung 4.20 d)-f) zeugen ebenfalls von einer stark verringerten Oberflächenrauigkeit und dem Verbleib von homogenen, dichten Hydroxylapatitauflagerungen. Die mit dem Airscaler bearbeitete Fläche erscheint unter mikroskopischer Betrachtung in der Abbildung 4.20 e)-g) besonders rau und inhomogen zu sein. Teilweise wirkt die AAP – Oberfläche aufgebrochen und es werden einzelne, größere Auflagerungen beobachtet.



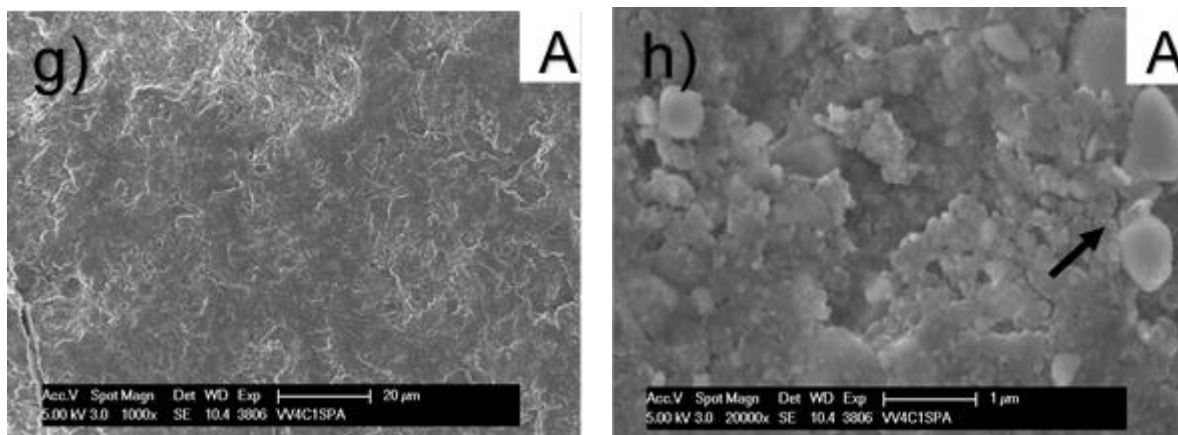


Abb. 4.20: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-h): AAP aus Kalident 30 mg + Optibond eXTRa 30 mg, Schmelz konditioniert. a)-c) Nach Säureätzung (S) zeigt sich eine geringe Auflösung der Matrix. Unter 5000facher Vergrößerung lassen sich herausgelöste Hydroxylapatitpartikel auf der Oberfläche erkennen. d)-f) Die Politur (P) führt zu einer glatten Oberfläche. Bei 1000facher Vergrößerung lassen sich Hydroxylapatitpartikel auf der Oberfläche erkennen (Pfeil). e)-g) Nach dem Airscaling (A) resultiert eine raue Oberfläche mit größeren, aus der Matrix herausgelösten AAP Partikeln an der Oberfläche (Pfeil). Originalvergrößerungen: 24fach (d), 25fach (a), 500fach (b), 1000fach (e, g), 5000fach (c, f), 20.000fach (h).

Nach Verdopplung der Politurzeit und erneuter Ätzung sind morphologisch keine Nanohydroxylapatitpartikel auf der Oberfläche nachweisbar. Die Oberflächenaufnahme in Abbildung 4.21 zeigt konditionierte Schmelzprismen.

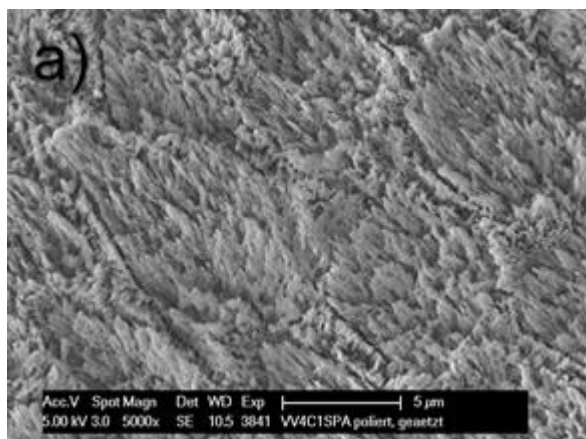


Abb. 4.21: REM SE Oberflächenaufnahme a): AAP aus Kalident 30 mg + Optibond eXTRa 30 mg, Schmelz konditioniert. Nach 20 s Politur und 30 s erneuter Ätzung der Oberfläche lassen sich keine AAP Bestandteile erkennen. Die Oberfläche des konditionierten Zahnschmelzes wird sichtbar. Originalvergrößerung: 5000fach (a).

Bruch

Der Verbund der AAP Kombination aus Kalident und Optibond eXTRa zum Schmelz ist nach den mechanischen Bearbeitungen der Oberfläche als stabil zu beurteilen. Es werden Auflagerungen von hoher Schichtstärke erzeugt, die einen spaltfreien Verbund zum Zahnschmelz aufweisen. In 20.000facher Vergrößerung erkennt man in der Abbildung 4.22 d) eine zapfenartige, mikromechanische Verankerung.

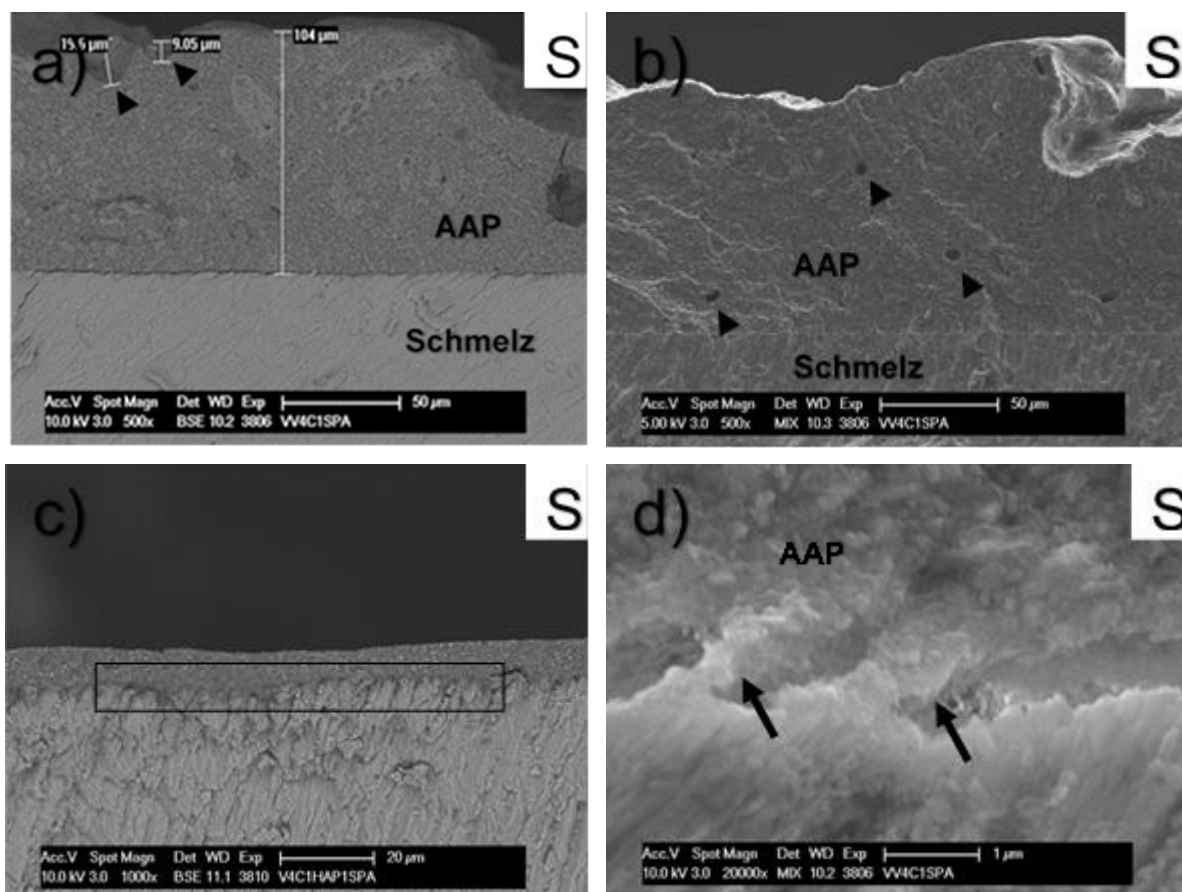


Abb. 4.22: REM BSE, MIX Aufnahmen der Bruchpräparate a)-d): Kalident 30 mg + Optibond eXTRa 30 mg, Schmelz konditioniert. a) Nach Säureätzung (S) erkennt man stabile hohe AAP Auflagerungen (104 µm). Die oberflächliche Schicht zeigt nach Säureätzung muldenförmige Auslösungen von Pastenmaterial (Pfeilspitzen) (9,05 µm, 19 µm). b) Innerhalb der AAP sind vereinzelte Hohlräume zu beobachten (Pfeilspitzen). c)-d) Der Verbund der AAP zur Zahnoberfläche bleibt stabil (Rahmen) und zeigt ein regemäßiges Verzapfungsmuster (Pfeil). Originalvergrößerungen: 500fach, 1000fach, 20.000fach

Kalident + Clearfil Universal Bond Quick

Oberfläche

Die AAP-Kombination aus Kalident und Clearfil Universal Bond Quick führt zu einer rauen Pastenoberfläche. Unter höherer Vergrößerung ist auf der Abbildung 4.23 b) eine homogene Pastenmorphologie zu erkennen.

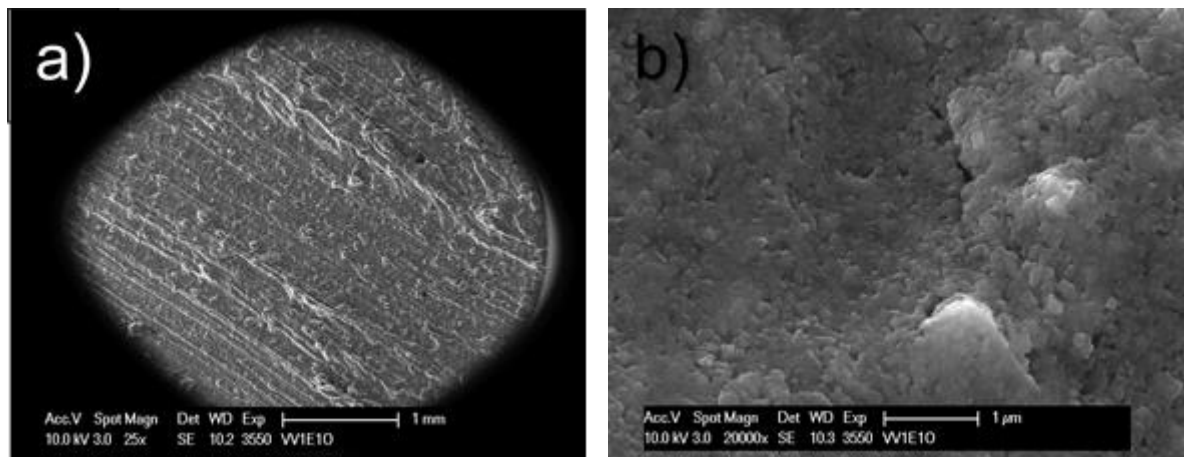


Abb. 4.23: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-b): Kalident 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, Schmelz konditioniert. a) In der Übersichtsaufnahme lässt sich eine raue Oberfläche beobachten. b) Unter 20.000facher Vergrößerung stellt sich die Oberfläche der AAP als homogen und dicht dar. Originalvergrößerungen: 25fach, 20.000fach.

Bruch

Die AAP-Kombination aus Kalident und Clearfil Universal Bond Quick auf Zahnschmelz führt zu einem spaltfreien Verbund mit einem gering ausgeprägten Verzäpfungsmuster. Die AAP-Auflagerungen zeigen auf den Aufnahmen der Abbildung 4.24 ein unregelmäßig hohes Relief und vereinzelt Lufteinschlüsse.

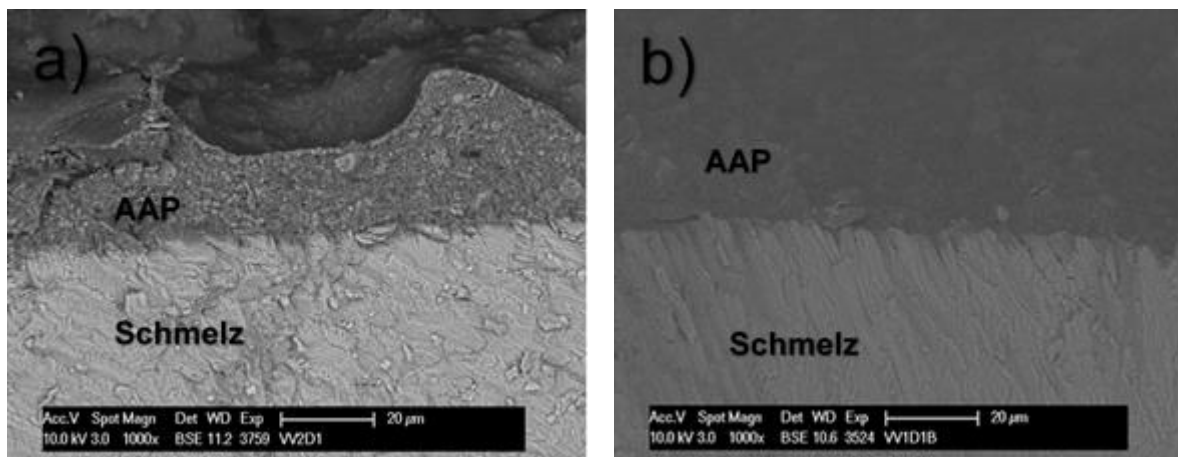


Abb. 4.24: REM BSE Aufnahmen der Bruchpräparate a)-b): AAP aus Kalident 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, Schmelz konditioniert. Die AAP bildet schichtstarke Auflagerungen mit einem spaltfreien, zapfenartigen Verbund zur Schmelzoberfläche. Originalvergrößerungen: 1000fach (a, b).

Thermocycling

Der Prüfkörper mit der AAP-Kombination aus Clearfil Universal und Kalident, zeigt in der Abbildung 4.25 a) feine Risse auf der Oberfläche. Insgesamt erscheint die Oberfläche nach 3000 Zyklen Thermocycling ähnlich rau wie vor der thermischen Wechselbelastung. Unter 5000facher Vergrößerung zeigt sich in der Abbildung 4.25 b) eine homogene, dichte AAP-Matrix mit amorphen Apatitpartikeln und einzelnen Mikroporen.

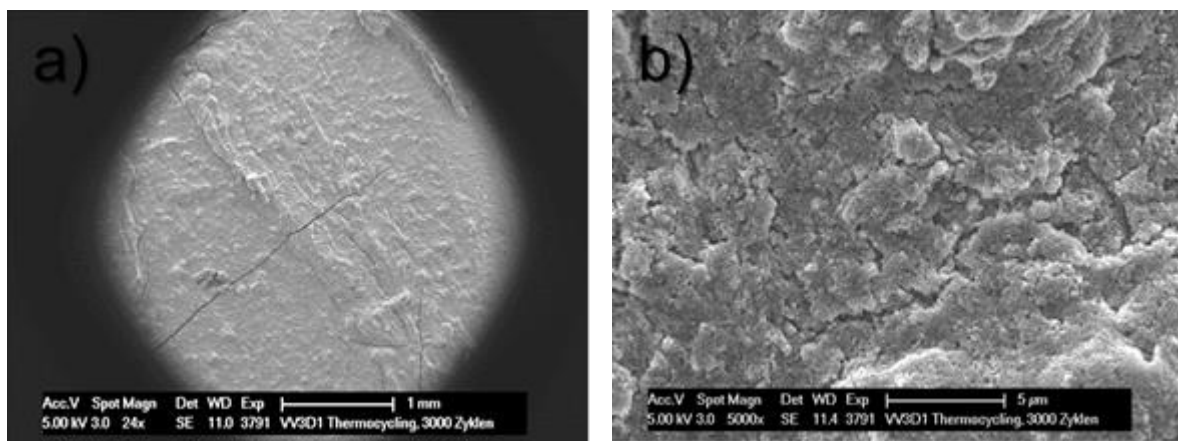


Abb. 4.25: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-b): AAP aus Kalident 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, Schmelz konditioniert. a) Nach 3000 Zyklen Thermocycling sind an der Oberfläche wenige feine Risse zu erkennen. b) Unter 5000facher Vergrößerung zeigen sich innerhalb der Matrix Mikrospalten. Die AAP weist eine dichte, homogene Struktur auf. Originalvergrößerungen: 24fach (a), 5000fach (b).

Auf der Abbildung 4.26 zeigt sich nach 3000 Zyklen Thermocycling weiterhin eine stabile Verbundzone zwischen Adhäsivapatitpaste und konditioniertem Zahnschmelz mit einer zapfenartigen Invasion von Hydroxylapatitpartikeln in die geätzten Schmelzprismen. Es sind stabile, breite Auflagerungen mit den für Kalident charakteristischen, amorphen Apatitpartikeln zu erkennen.

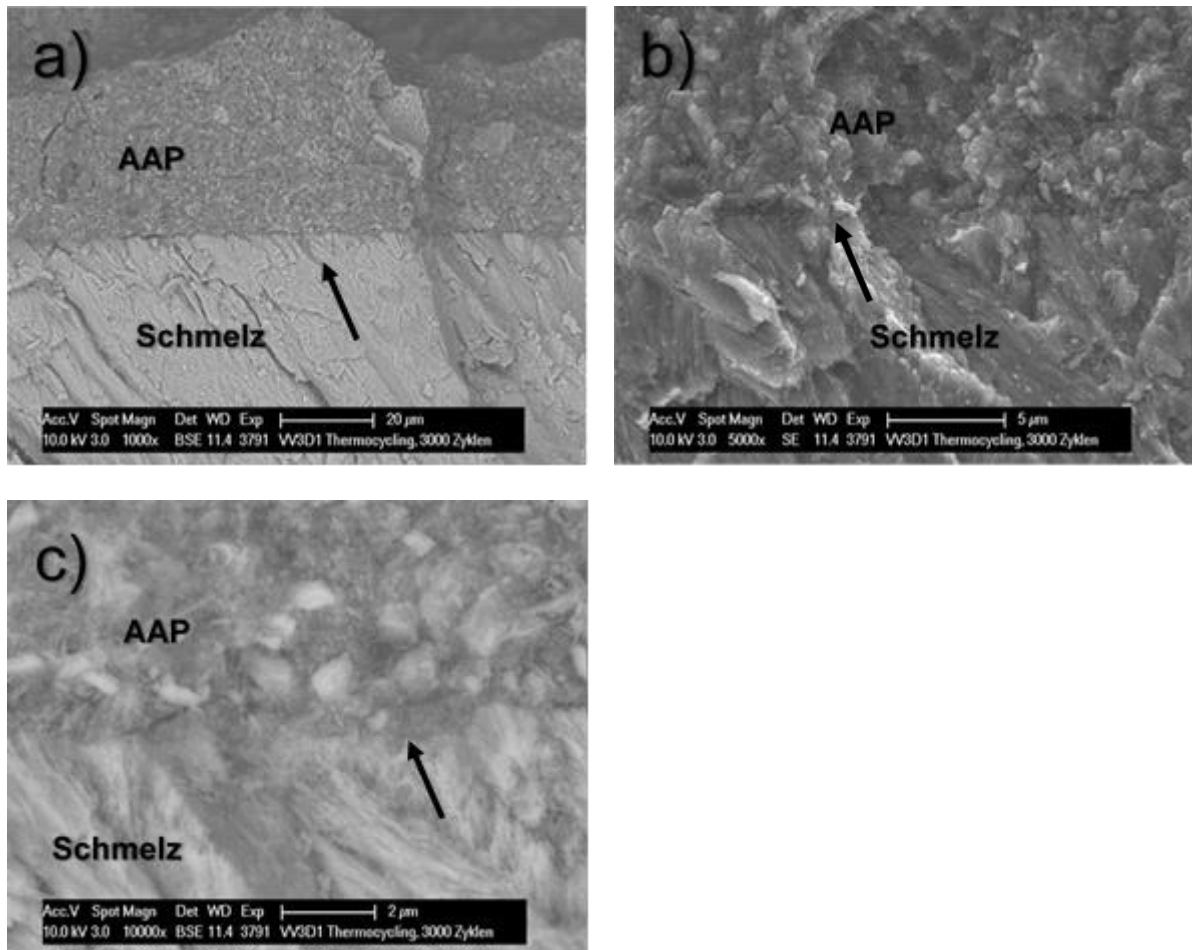
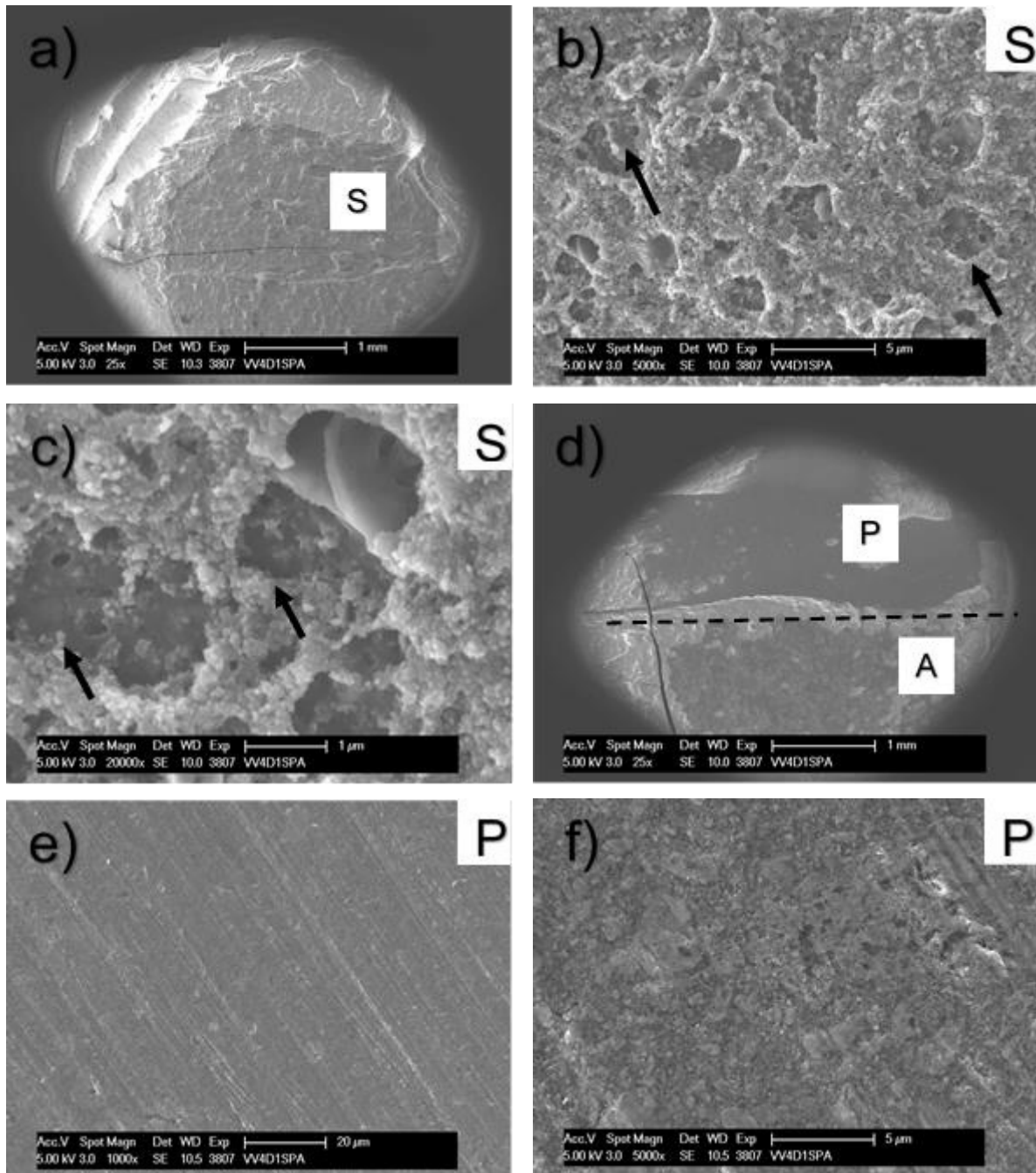


Abb. 4.26: REM BSE, SE Aufnahmen der Bruchpräparate a)-c): AAP aus Kalident 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, Schmelz konditioniert. Nach 3000 Zyklen Thermocycling bleibt der zapfenartige Verbund (Pfeile) zur Zahnoberfläche spaltfrei und unbeeinflusst. Originalvergrößerungen: 1000fach (a), 5000fach (b), 10.000fach (c).

Säure-Politur-Airscaling

Die Aufnahmen auf der Abbildung 4.27 zeigen nach der Säuretoleranztestung eine eingeschränkt säurestabile AAP Oberfläche. Es ist eine eher geringe Auflösung der AAP Matrix mit einer Herauslösung von einzelnen Apatitpartikeln zu erkennen. Die Politur der AAP führt zu einer glatten Pastenoberfläche. Unter höherer Vergrößerung sind amorphe AAP Partikel auf der geglätteten Oberfläche zu erkennen. Die mechanische Bearbeitung mittels Airscaler führt zu einer heterogenen, raueren Pastenoberfläche mit einer stabilen AAP Matrix.



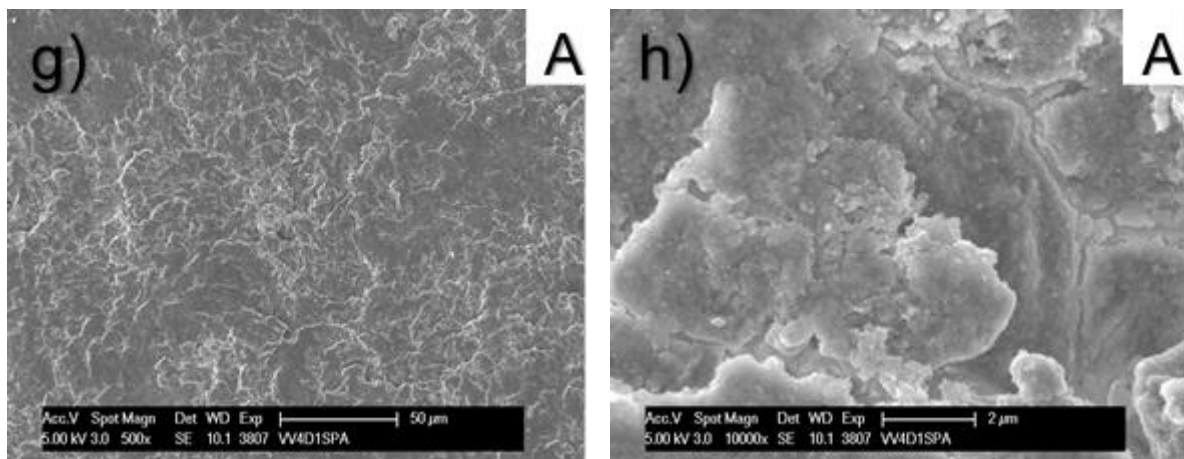


Abb. 4.27: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-h): AAP aus Kalident 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, Schmelz konditioniert. a)-c) nach Säureätzung (S) erkennt man eine unvollständige Auflösung der Matrix und einzelne Hohlräume (Pfeile). d)-f) Die Politur (P) erzeugt eine glatte Oberfläche. Unter 5000facher Vergrößerung ist AAP Material auf der Oberfläche zu erkennen. g)-h) Nach dem Airscaling (A) wirkt die AAP Oberfläche rauer. Unter 10.000facher Vergrößerung zeigen sich eine homogene AAP Präzipitate, die nach dem Airscaling stabil auf der Schmelzoberfläche haften. Originalvergrößerungen: 25fach (a, d), 500fach (g), 1000fach (e), 5000fach (b, f), 10.000fach (h), 20.000fach (c).

Die Aufnahmen der Bruchpräparate auf der Abbildung 4.28 zeigen eine stabile, spaltfreie Verbundzone nach mechanischer Oberflächenbearbeitung. Nach der Säuretoleranztestung lassen sich auf der Abbildung 4.28 b) vereinzelt Hohlräume von den oberflächlichen bis hin zu den tiefen Schichten der AAP erkennen.

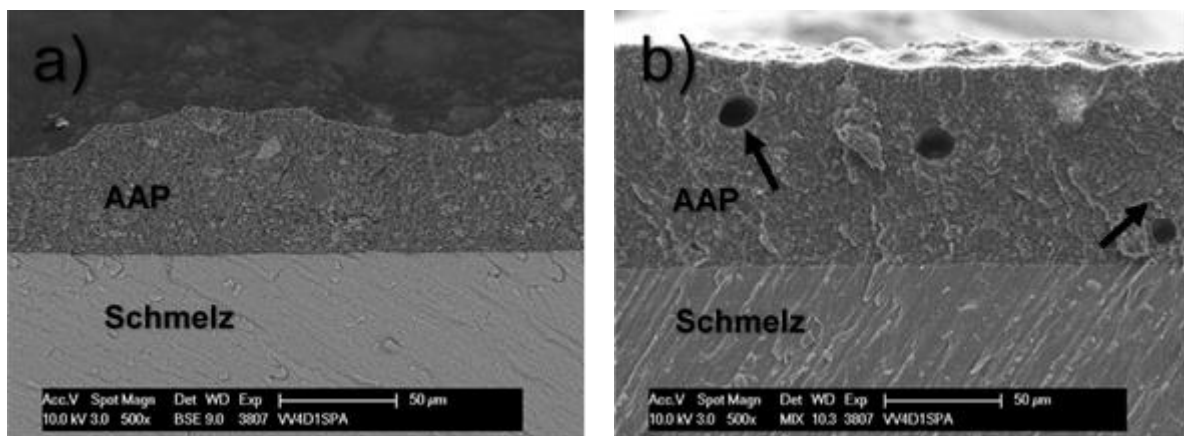


Abb. 4.28: REM BSE, MIX Aufnahmen der Bruchpräparate a)-b): Kalident 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, konditioniert. Nach Säureätzung (S), Politur (P) und Airscaling (A) zeigen sich stabile AAP Auflagerungen, die der Zahnoberfläche spaltfrei aufliegen. Nach der Säureätzung erkennt man innerhalb der AAP einzelne Hohlräume die von oberflächlichen bis in tiefe Schichten der AAP reichen (Pfeile). Originalvergrößerungen: 500fach (a, b).

Zusammenfassung Versuchsreihe 1

Die experimentellen Adhäsivapatitpasten aus Kalident und vier Universaldhäsiven führen zu mikroskopisch sichtbaren Auflagerungen mit homogen eingebundenen Apatitpartikeln. Diese weisen dabei eine hohe Varianz in ihrer Größe und amorphen Form auf. Bei vorheriger Konditionierung wird ein spaltfreier Verbund zur Schmelzoberfläche erzeugt. Im Verbundbereich wird bei allen Kombinationen eine mikromechanische Verankerung in Form eines regelmäßigen, eher feinen Verzäpfungsmusters sichtbar. Lediglich bei der Verwendung der Präparate Optibond eXTRa und Clearfil Universal Bond Quick wird auch ohne vorherige Konditionierung ein spaltfreier Verbund erreicht. Hierbei ist aber kein Verzäpfungsmuster zu erkennen. Der Verbund der AAPs zur Schmelzoberfläche bleibt nach 3000 Zyklen Thermocycling spaltfrei und zeigt bei den Präparaten Adhese Universal, Optibond eXTRa und Clearfil Universal Bond Quick ein stabiles Verzäpfungsmuster. Die Oberflächen zeigen nach dem künstlichen Alterungsprozess bei der Mehrheit der Kombinationen wenige Veränderungen. Nur die AAP aus Kalident und Optibond eXTRa erscheint dem Thermocycling gegenüber nicht stabil, wohingegen diese Kombination die beste Säuretoleranz innerhalb der ersten Versuchsreihe aufweist. Alle AAP Oberflächen lassen sich polieren und halten der Bearbeitung mit dem Airscaler stand. Durch die veränderte Applikationsform können gleichmäßig hohe AAP Auflagerungen und ein regelmäßigeres Verzäpfungsmuster erreicht werden.

4.2.3 Versuchsreihe 2: Adhäsivapatitpasten mit HAP 1

HAP 1 + Adhese Universal

Oberfläche

Die Oberflächen der AAP Kombination aus HAP 1 und dem Adhäsivsystem Adhese Universal erscheinen sehr homogen und glatt. Die Apatitpartikel sind gleichmäßig in der Pastenmatrix eingebunden. Die Partikel weisen dabei eine für dieses Nanohydroxylapatit, charakteristische, kugelförmige Morphologie auf. Es fallen deutliche Größenunterschiede dieser Kugeln auf. Größere, sphärische Apatitpartikel befinden sich teilweise auf der AAP Oberfläche.

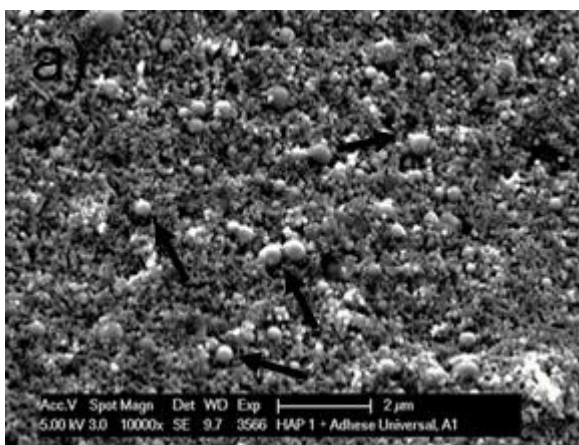


Abb. 4.29: REM SE Oberflächenaufnahme a): AAP aus HAP1 30 mg + Adhese Universal 30mg, Schmelz konditioniert. Es ist eine eher raue, dichte Oberfläche mit kugelförmigen Apatitpartikeln (Pfeile) zu erkennen. Originalvergrößerung: 10.000fach (a).

Bruch

Die Aufnahmen der Bruchpräparate in Abbildung 4.30 zeigen einen spaltfreien Verbund der AAP zur Zahnoberfläche mit einem stark ausgeprägten, heterogenen Verzapfungsmuster, in dem die Zapfen eher unregelmäßig angeordnet wirken sowie in ihrer Länge und Breite stark variieren.

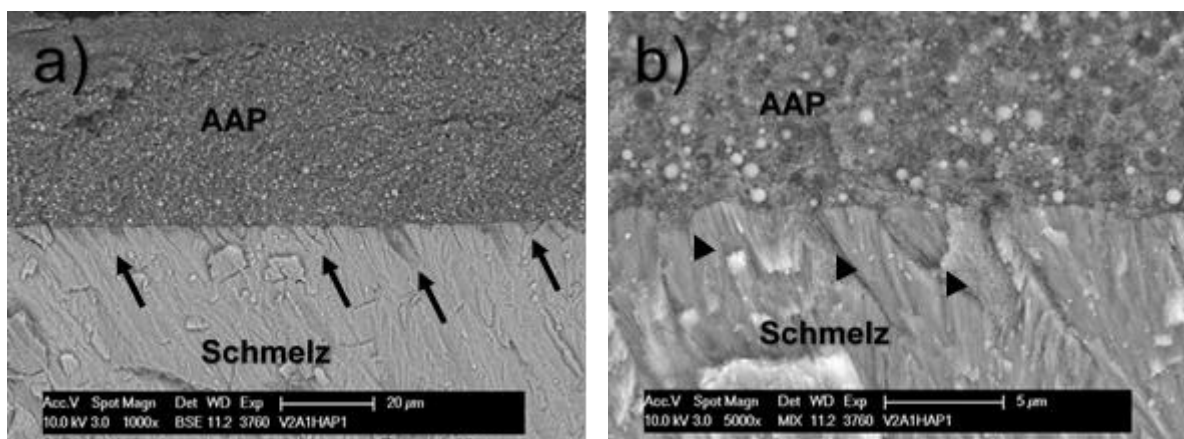


Abb. 4.30: REM BSE, MIX Aufnahmen der Bruchpräparate a)-b): AAP aus HAP1 30 mg + Adhese Universal 30 mg, Schmelz konditioniert. a) Die Aufnahmen zeigen schichtstarke, homogene AAP Auflagerungen. Bereits unter 1000facher Vergrößerung zeigt sich ein spaltfreier Verbund zur Schmelzoberfläche mit einer Verzapfung (Pfeile). Dabei variieren die Form und Tiefe der Zapfen. b) 5000facher Vergrößerung erkennt man die mikromechanische Verankerung von AAP Material zwischen den angeätzten Schmelzprismen (Pfeilspitzen). Originalvergrößerungen: 1000fach (a), 5000fach (b).

Thermocycling

Bei der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung der Oberflächen der AAP aus HAP 1 und Adhese Universal zeigen sich nach Thermocycling in der Abbildung 4.31 auffallend weniger Risse auf der Prüfkörperoberfläche als bei den aus Kalident bestehenden Pasten. Bei näherer Betrachtung fallen einzelne, unterschiedlich große Hohlräume in der Matrix auf, die am ehesten als Auswaschungen von kugelartigen Apatitpartikeln zu interpretieren sind. Der Großteil der HAP1 Partikel scheint jedoch homogen in der Matrix eingebunden zu sein.

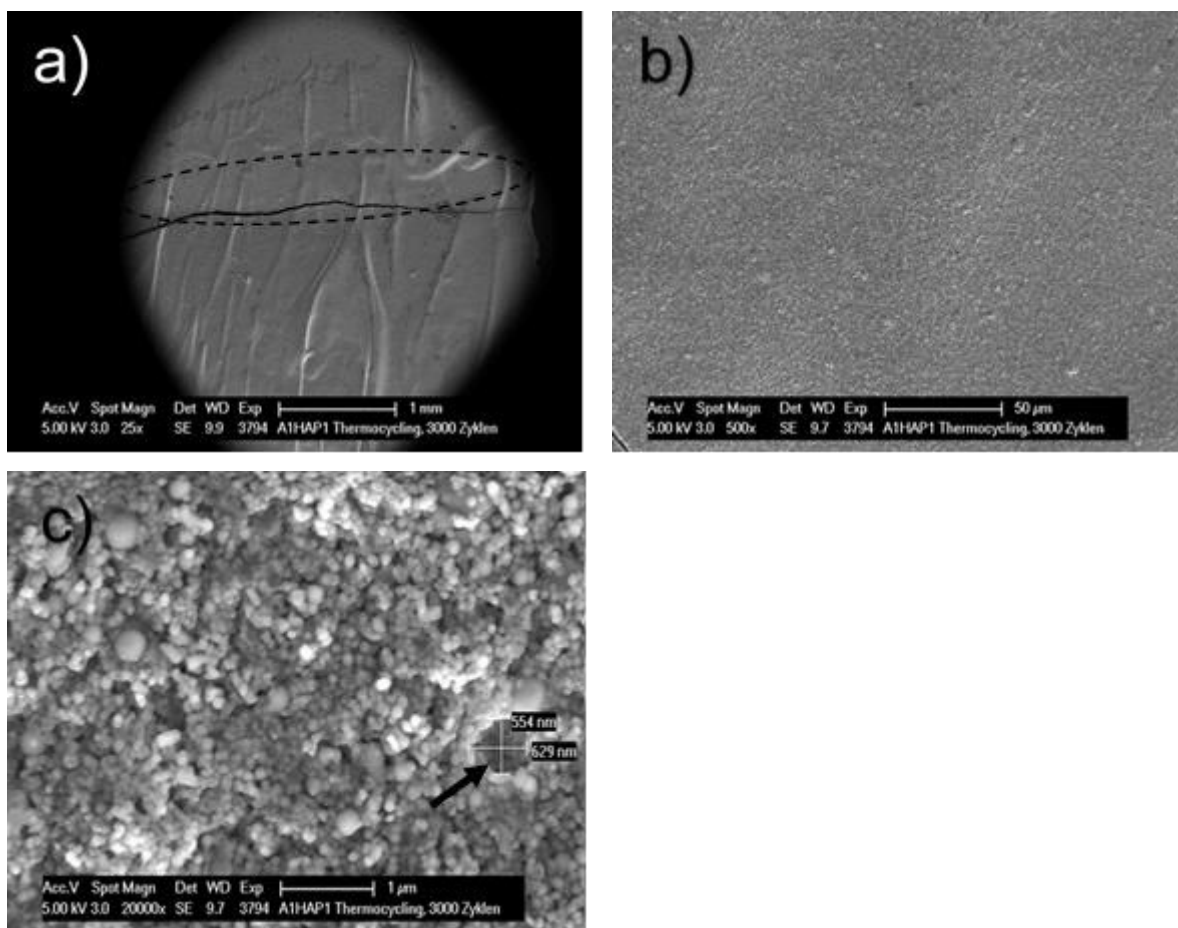


Abb. 4.31: REM SE Oberflächenaufnahme a)-c): AAP aus HAP1 30 mg + Adhese Universal 30 mg, Schmelz konditioniert. Nach 3000 Zyklen Thermocycling zeigt die Übersichtsaufnahme eine dichte, glatte Oberfläche. Es lässt sich ein horizontal verlaufender Riss beobachten. Unter höheren Vergrößerungen erkennt man nach Thermocycling eine stabile, homogene AAP Oberfläche. Unter 20.000facher Vergrößerung sind einzelne, kugelförmige Hohlräume zu erkennen (Pfeil). Originalvergrößerungen: 25fach (a), 500fach (b), 20.000fach (c).

Die Aufnahmen der Bruchpräparate lassen kohäsive Risse in der AAP, der Verbundzone und im Zahnschmelz erkennen. Außerhalb der Rissentstehung zeigt sich ein spaltfreier, stabiler Verbund der AAP zur Schmelzoberfläche mit einem gering ausgeprägten Verzapfungsmuster.

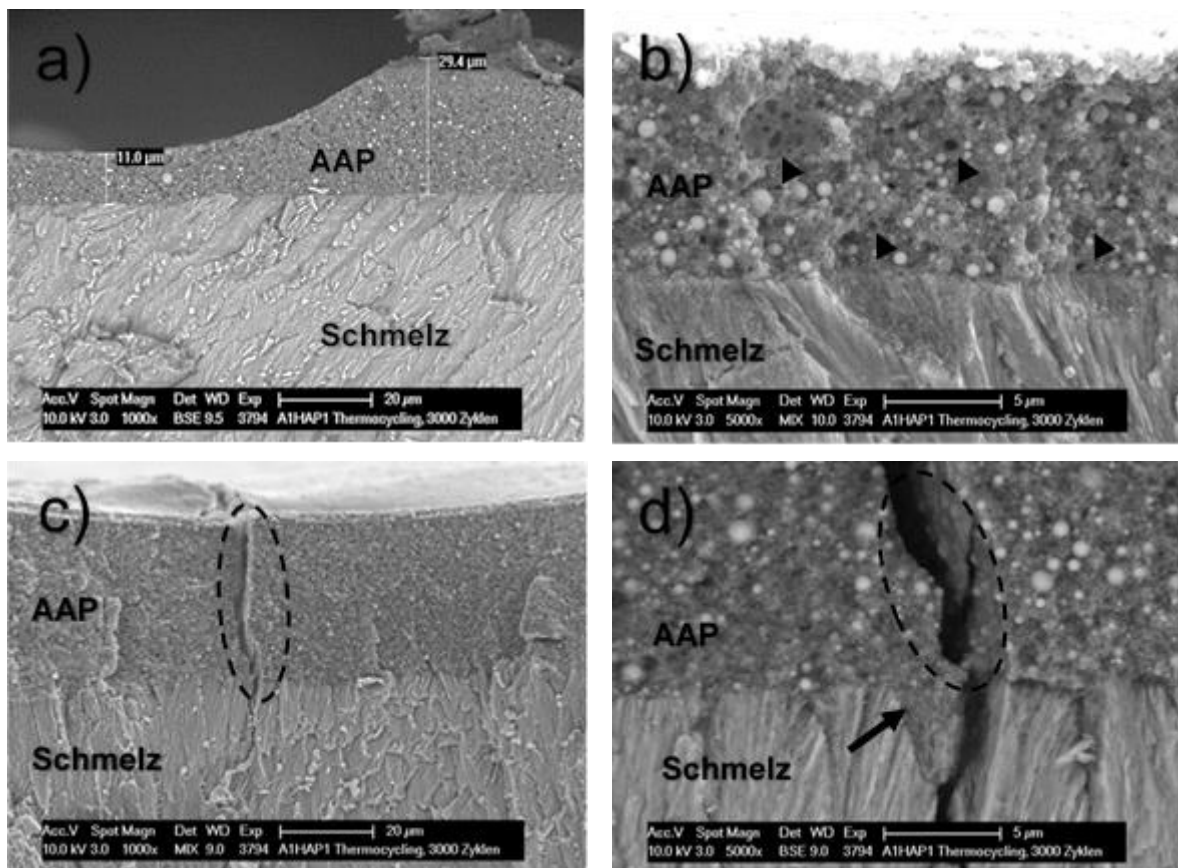


Abb. 4.32: REM BSE, MIX Aufnahmen der Bruchpräparate a)-d): AAP aus HAP1 30 mg + Adhese Universal 30 mg, konditioniert. Nach 3000 Zyklen Thermocycling zeigen sich stabile AAP Auflagerungen von unterschiedlicher Höhe (11 µm-29,4 µm). Unter höherer Vergrößerungen erkennt man homogen eingebundene Apatitpartikel neben kugelförmigen Hohlräumen. Es stellt sich ein spaltfreier Verbund zum Zahnschmelz dar mit gering ausgeprägter Verzapfung (Pfeil). Innerhalb der AAP zeigen sich vertikale Risse (gestrichelter Kreis). Originalvergrößerungen: 1000fach (a), 5000fach (b).

Säure-Politur-Airscaling

Nach der Säuretoleranztestung zeigt die Abbildung 4.33 a) und b) eine unvollständige Auflösung der Matrixanteile der AAP Kombination aus Adhese Universal und HAP 1. Zudem werden größere Apatitkugeln herausgeätzt, während kleinere Partikel als Füllkörper in den übrigen Matrixsträngen verbleiben. Trotz des Verlustes von Hydroxylapatit- und Adhäsivbestandteilen, verbleibt nach 30 s Phosphorsäureätzung eine größtenteils stabile AAP auf dem Zahnschmelz.

Nach der Politur wird eine hohe Oberflächenglätte erreicht. Die AAP Schicht ist sehr dünn und teilweise werden in Abbildung 4.33 d) die Prismen des Zahnschmelzes sichtbar.

Die Schallbearbeitung erzeugt, vergleichbar mit den Versuchen mit Kalident, eine sehr raue AAP Oberfläche mit erkennbaren AAP Partikeln. Dabei scheinen die kugelförmigen HAP1 Partikel homogen eingebunden oder liegen der AAP Oberfläche auf.

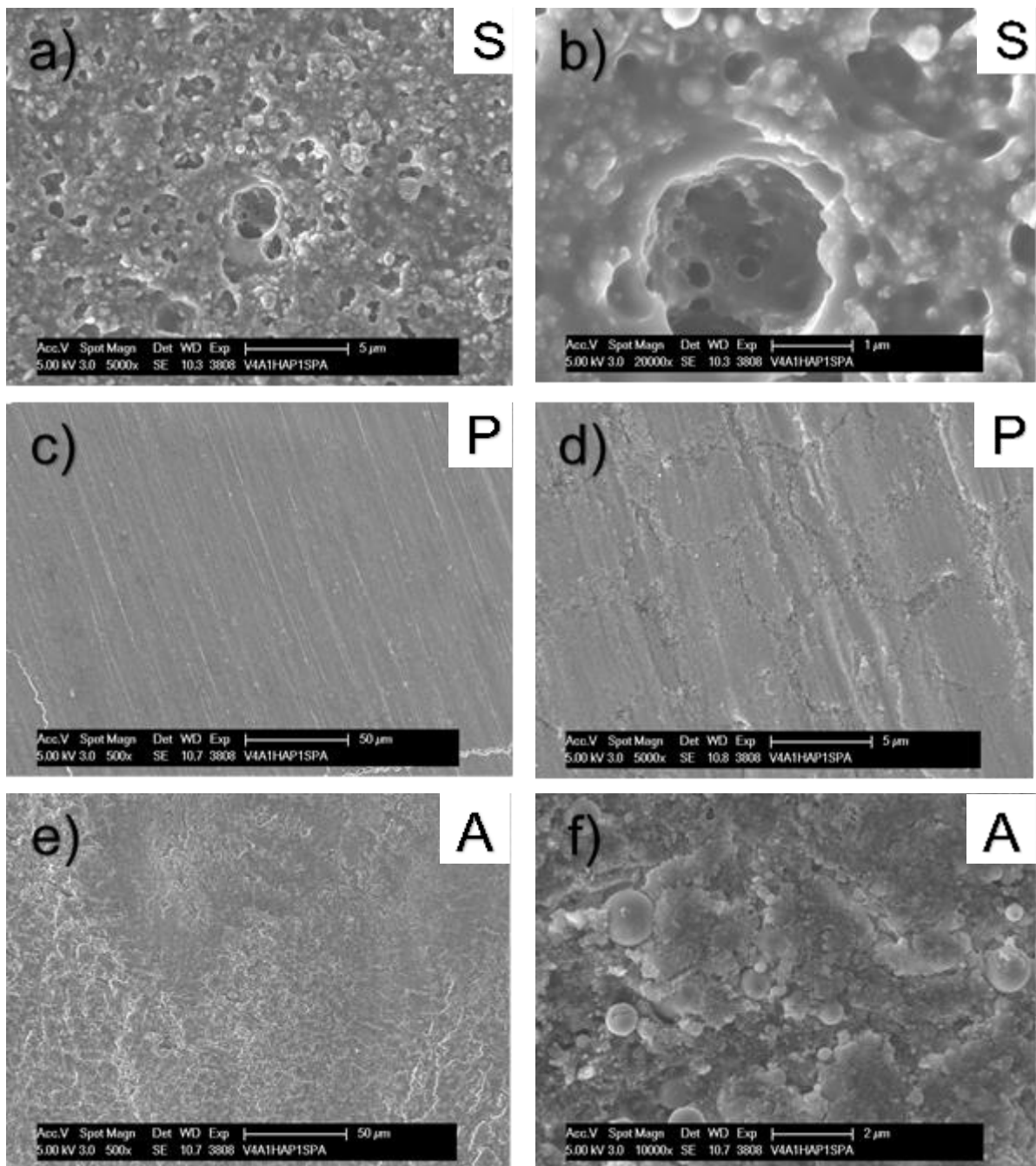


Abb. 4.33: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-f): AAP aus HAP1 30 mg + Adhese Universal 30 mg, Schmelz konditioniert. a)-b): Nach der Säureätzung (S) erkennt man eine Auflösung der Matrixstruktur mit Herauslösung von Apatitpartikeln (Pfeile). c)-d): Die Politur (P) führt zu einer glatten Oberfläche mit wenig verbleibenden Nano-hydroxylapatit. Unter der polierten Fläche erkennt man schwach die Prismenbündel des konditionierten Schmelzes (Kreis). e)-f): Das Airscaling (A) erzeugt eine raue Oberfläche. Die kugelförmigen Sigmapartikel sind zum einen homogen in der Paste eingebunden, zum anderen liegen sie verbundlos der Oberfläche auf. Originalvergrößerungen: 500fach (c, e), 5000fach (a, d), 10.000fach (f), 20.000fach (b).

Die Aufnahmen der Bruchpräparate zeigen auf der Abbildung 4.34 nach 3000 Zyklen Thermocycling eine spaltfreie, stabile Verbundzone. Unter höherer Vergrößerung erkennt man nach der Säuretoleranzprüfung viele Hohlräume im Sinne herausgelöster, kugelförmiger Apatitpartikel. Zudem zeigen auf der Abbildung 4.34 c) einzelne größere Apatitpartikel Oberflächenveränderungen. Dennoch ist eine stabile mikromechanische Verankerung in Form einer Verzapfung im Schmelz festzustellen.

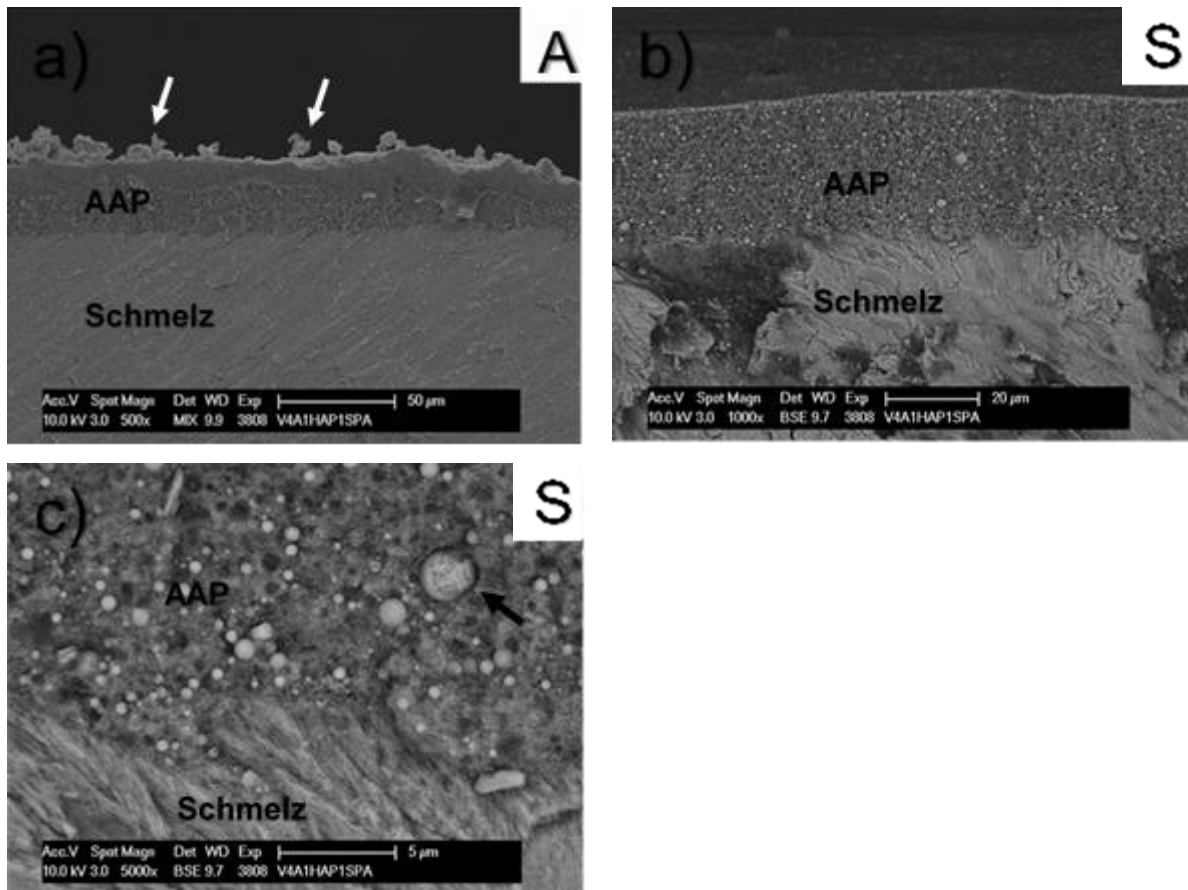


Abb. 4.34: REM BSE, MIX Aufnahmen der Bruchpräparate a)-c): AAP aus HAP1 30 mg + Adhese Universal 30 mg, Schmelz konditioniert. Nach Säureätzung(S), Politur(P), Aircaling(A) zeigt sich ein stabiler Verbund der AAP Auflagerungen zur Schmelzoberfläche. Nach dem Aircaling (A) erkennt man an der Oberfläche aufgelockerte AAP Präzipitate (Pfeil). Unter 5000facher Vergrößerung lassen sich nach der Säureätzung kugelförmige Hohlräume innerhalb der Paste erkennen. Einzelne, größere Apatitpartikel bleiben stabil, zeigen aber Oberflächenveränderungen (Pfeil). Originalvergrößerungen: 500fach (a), 1000fach (b), 5000fach (c).

Die Oberflächenaufnahme nach zweifacher Politur und Säuretoleranztestung lässt keine AAP Partikel mehr erkennen. Es zeigt sich auf der Abbildung 4.35 die Kristallstruktur des nativen Zahnschmelzes.

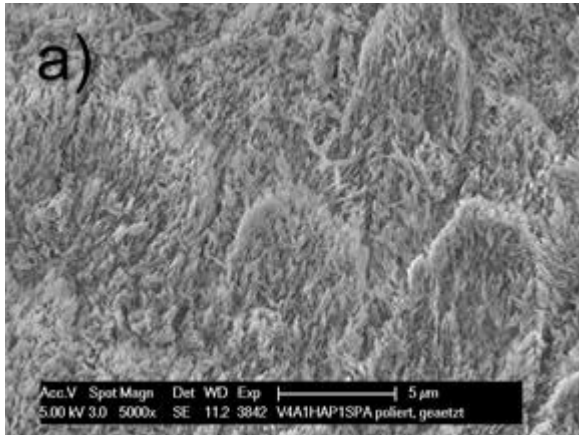


Abb. 4.35: REM SE Oberflächenaufnahme a): HAP1 30 mg + Adhese Universal 30 mg, konditioniert. Nach 10 s erneuter Politur und, 30 s Säureätzung sind keine AAP Präzipitate nachweisbar. Es zeigt sich die konditionierte Oberfläche des nativen Zahnschmelzes. Originalvergrößerung: 5000fach (a).

Nach der erneuten Politur der Bruchflächen und Säuretoleranztestung sind auf der Abbildung 4.36 weiterhin stabile AAP Auflagerungen auf dem Zahnschmelz zu erkennen. Unter höherer Vergrößerung zeigen sich Hohlräume von größeren Apatitpartikeln. Ein stabiler Verbund zwischen AAP und Schmelz ist weiterhin sichtbar, wobei erstmals eine unvollständige Auflösung des Verzäpfungsmusters zu erkennen ist.

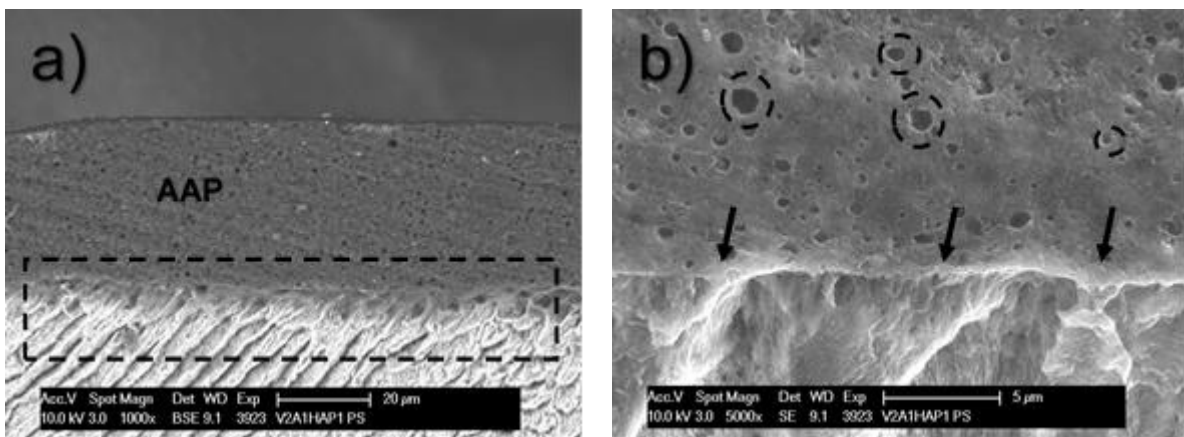


Abb. 4.36: REM BSE Aufnahmen der Bruchpräparate a)-b): AAP aus HAP1 30 mg + Adhese Universal 30 mg, Schmelz konditioniert, nach Politur der Bruchfläche + 30 s Säureätzung. Es zeigt sich ein spaltfreier Verbund der AAP zum Schmelz. Das Verzäpfungsmuster zeigt erstmalig eine unvollständige Auflösung (Kasten), bleibt jedoch unter 5000facher Vergrößerung erkennbar (Pfeile). Innerhalb der Pasten ist eine Auswaschung von Apatitkugeln zu erkennen (Kreise). Originalvergrößerungen: 1000fach (a), 5000fach (b).

HAP1 + Scotchbond Universal

Oberfläche

Die AAP Kombination aus HAP 1 und Scotchbond Universal zeigt eine eher glatte, homogene Oberfläche mit unterschiedlich großen, kugelförmigen Apatitpartikeln.

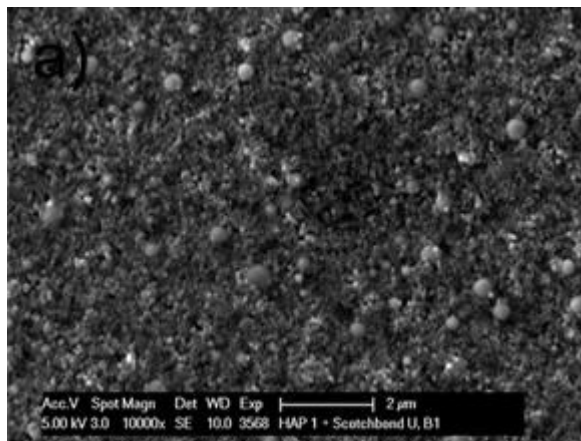
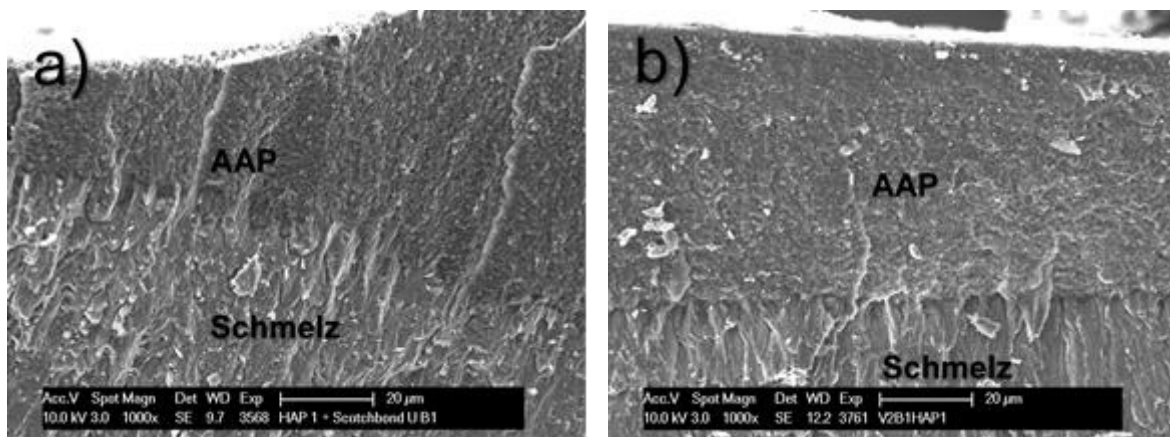


Abb. 4.37: REM SE Oberflächenaufnahme a): HAP1 30 mg + Scotchbond Universal 30 mg, konditioniert. Es ist eine dichte, homogene AAP Oberfläche mit kugelförmigen Apatitpartikeln zu erkennen. Originalvergrößerung: 10.000fach.

Bruch

Die Aufnahmen der Bruchpräparate zeigen auf der Abbildung 4.38 schichtstarke, homogene Auflagerungen, die einen spaltfreien Verbund zur Schmelzoberfläche aufweisen. Ohne vorherige Konditionierung entsteht bei der AAP Kombination aus HAP 1 und Scotchbond Universal ein zapfenfreier Verbund zum Zahnschmelz. Bei vorheriger Konditionierung und Applikation der Paste mit Microbrush und Heidemannspatel ist ein zapfenartiges Verankerungsmuster erkennbar, wobei die einzelnen Zapfen eher kurz und breit sind. Im SE Modus zeigen die AAP eine Ähnlichkeit zum Schmelz. Mittels BSE ist die AAP eindeutig von der Schmelzsubstanz abgrenzbar.



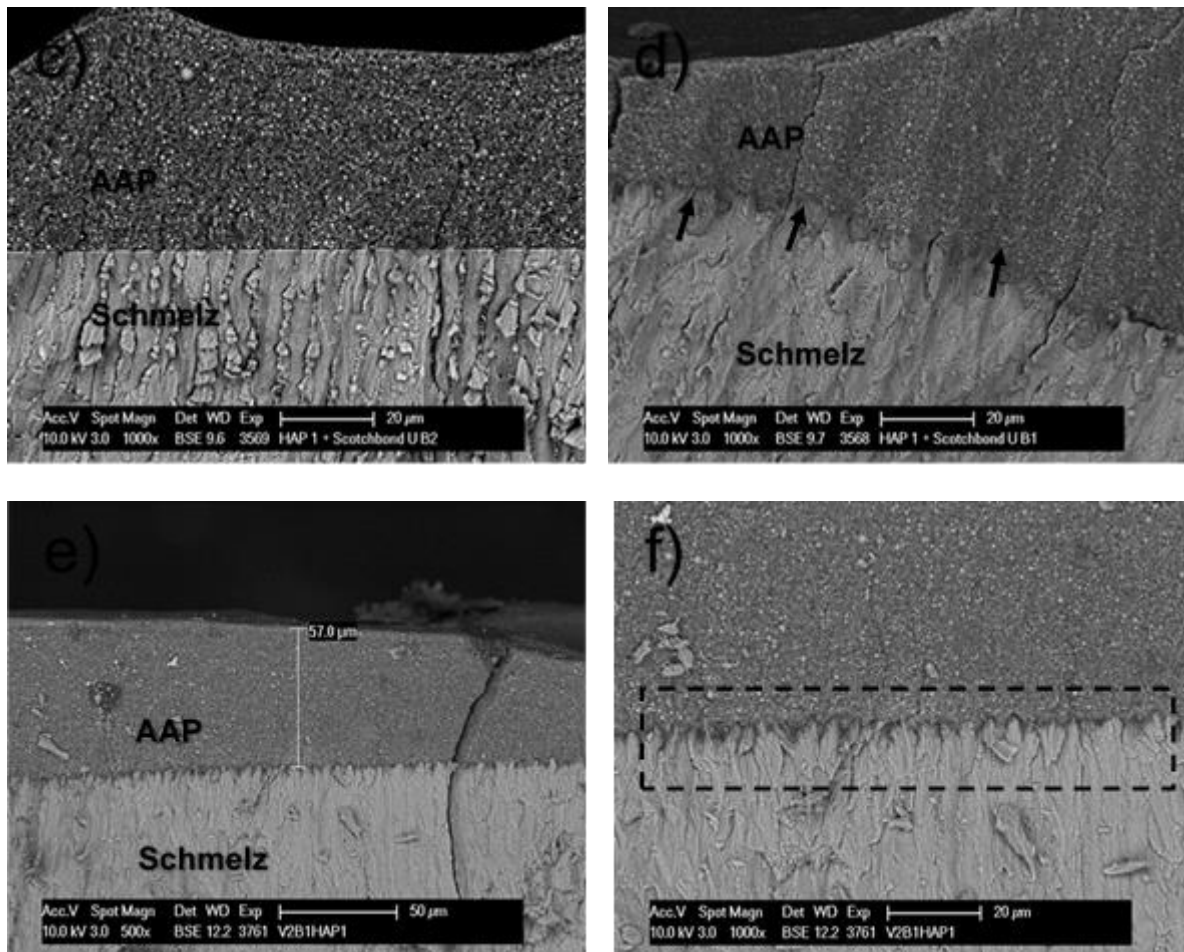


Abb. 4.38: REM SE Aufnahmen der Bruchpräparate a)-f): AAP aus HAP1 30 mg + Scotchbond Universal 30 mg, a) Schmelz konditioniert, Applikationsform: Pinsel. Es zeigt sich eine homogene AAP Schicht, die der Zahnoberfläche spaltfrei aufliegt und einen gering ausgeprägten zapfenartigen Verbund erkennen lässt. b) Schmelz konditioniert, Applikationsform: Microbrush + Heidemannspatel. Die AAP Schicht erscheint deutlich glatter und weist einheitliche Schichtstärken auf. Das Verzäpfungsmuster wirkt regelmäßiger. c) Schmelz unkonditioniert. Applikationsform: Pinsel. Ohne vorherige Anätzung zeigt sich ein spaltfreier Verbund ohne Verzäpfung. d) Schmelz konditioniert, Applikationsform: Pinsel. Mit vorheriger Anätzung ist eine ausgeprägte Verzäpfung in der Verbundzone zu erkennen (Pfeile). Bei Pinselapplikation präsentieren sich ungleichmäßige Schichtstärken der AAP. e)-f) Schmelz konditioniert, Applikationsform: Microbrush + Heidemannspatel. Es entstehen homogene AAP Auflagerungen (57 µm) mit einem ausgeprägten, regelmäßigen Verzäpfungsmuster in der Verbundzone (Kasten). Originalvergrößerungen: 500fach (e), 1000fach (a, b, c, d, f).

Thermocycling

Nach 3000 Zyklen Thermocycling zeigt sich eine weiterhin glatte homogene Pastenoberfläche. Erst unter höherer Vergrößerung werden in der Abbildung 4.39 einzelne kugelförmige Hohlräume sichtbar, am ehesten im Sinne von herausgelösten Apatitpartikeln.

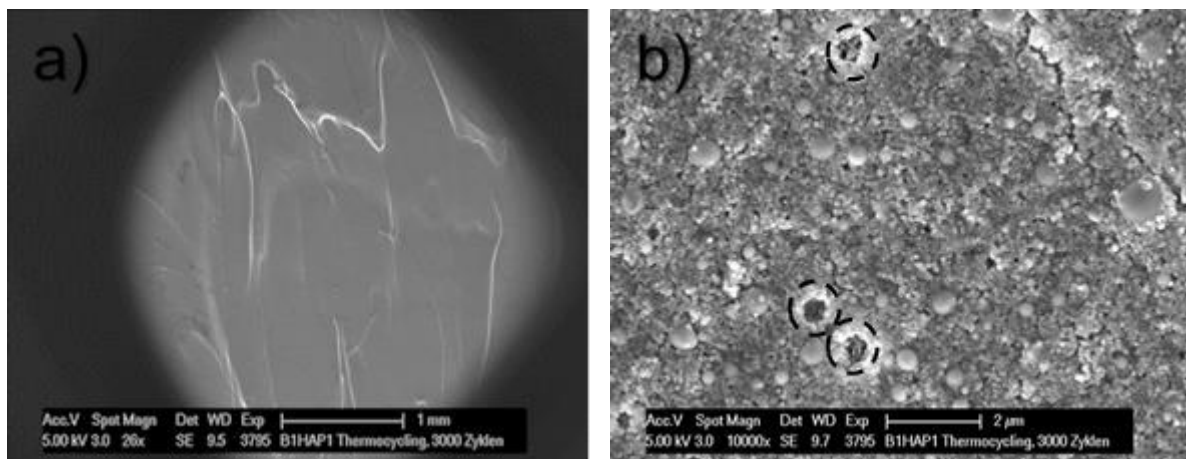


Abb. 4.39: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-b): AAP aus HAP1 30 mg + Scotchbond Universal 30 mg, Schmelz konditioniert, nach 3000 Zyklen Thermocycling. Die Übersichtsaufnahme lässt keine Oberflächenveränderungen der AAP nach Thermocycling feststellen. Unter 10.000facher Vergrößerung sind jedoch kugelförmige Hohlräume zu erkennen (Kreise, gestrichelt). Originalvergrößerungen: 25fach (a), 10.000fach (b).

Die Aufnahmen der Bruchpräparate auf der Abbildung 4.40 zeigen nach 3000 Zyklen Thermocycling einen stabilen, spaltfreien Verbund der AAP zum Zahnschmelz mit einem gering ausgeprägten Verzäpfungsmuster. Die thermische Belastung führt jedoch teilweise auch zu einer kohäsiven Rissbildung, bei der der Spalt durch die AAP und den Schmelz verläuft.

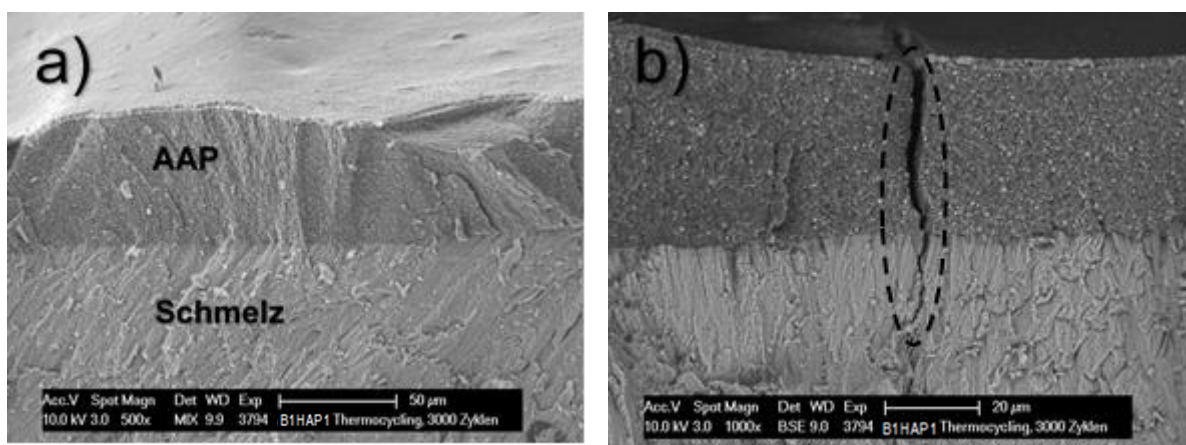


Abb. 4.40: REM BSE, MIX Aufnahmen der Bruchpräparate a)-b): AAP aus HAP1 30 mg + Scotchbond Universal 30 mg, Schmelz konditioniert, nach 3000 Zyklen Thermocycling. Es ist ein stabiler, spaltfreier Verbund zum Zahnschmelz zu erkennen. Unter 1000facher Vergrößerung zeigt sich ein gering ausgeprägtes Verzäpfungsmuster. Innerhalb der AAP und im Schmelzbereich lässt sich nach Thermocycling ein kohäsiver Riss darstellen (gestrichelt). Originalvergrößerungen: 500fach (a), 1000fach (b).

Säure-Politur-Airscaling

Nach der Oberflächenbearbeitung zeigt sich eine deutliche Ätzwirkung anhand der veränderten AAP Morphologie. Es findet eine flächenhafte Herauslösung von kugelförmigen Apatitpartikeln statt, während die Matrix weniger stark beeinflusst wird. Insgesamt zeigt sich die AAP Paste jedoch gegenüber Säureeinfluss weitgehend resistent.

Die Politur führt zu einer glatten AAP Oberfläche, auf der sich noch eine dünne Schicht von Hydroxylapatitpartikeln und Adhäsivbestandteilen nachweisen lassen.

Das Airscaling erzeugt eine raue, heterogene AAP Oberfläche. Die AAP Partikel bleiben stabil und homogen in der Matrix eingebunden.

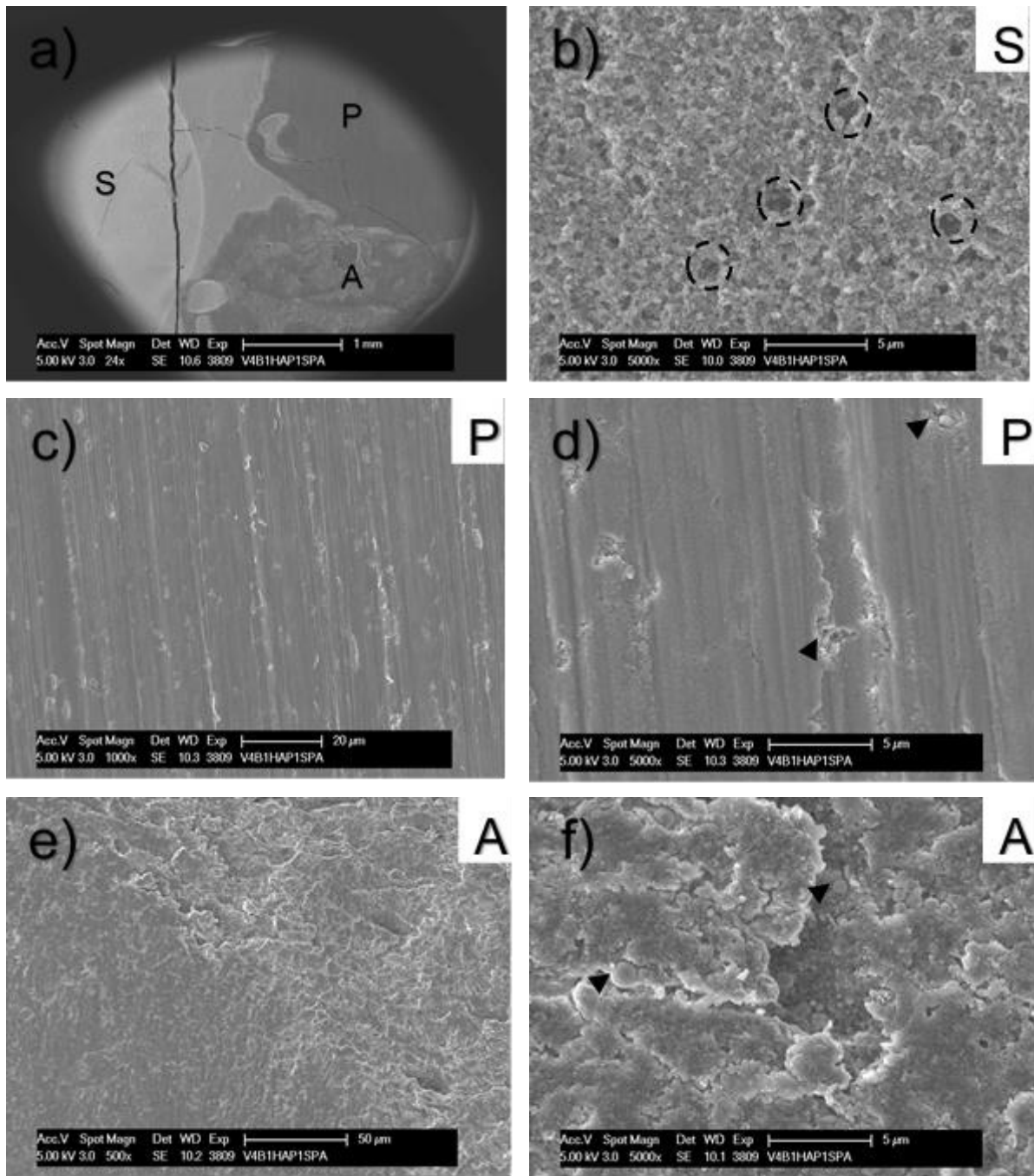


Abb. 4.41: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-f): AAP aus HAP1 30 mg + Scotchbond Universal 30 mg, Schmelz konditioniert, b) nach Säureätzung (S) zeigt sich eine deutliche Auflösung von Apatitpartikeln aus dem Pastenverband (Kreise, gestrichelt). c)-d) Die Politur (P) führt zu einer glatten Oberfläche. Unter höherer Vergrößerung ist AAP Material erkennbar (Pfeilspitzen). e)-f) Nach dem Airscaling (A) wirkt die Oberfläche rau und heterogen. Die kugelförmigen Sigmapartikel bleiben jedoch in der Paste eingebunden (Pfeilspitzen). Originalvergrößerungen: 24fach (a), 500fach (e), 1000fach (c), 5000fach (b, d, f).

Die Aufnahmen der Bruchpräparate zeigen auf der Abbildung 4.42 stabile, homogene AAP Auflagerungen (47,2 μm breit) mit einem spaltfreien Verbund zum Schmelz. Es ist eine mikromechanische Verankerung der AAP in Form eines Zapfenmusters in der Zahnhartsubstanz zu erkennen. Nach der Säuretoleranztestung zeigt die Abbildung 4.42 c) innerhalb der AAP kugelförmige Hohlräume im Nanometerbereich im Sinne von herausgelösten Apatitpartikeln. Die Anzahl dieser Hohlräume scheint von der Oberfläche zur Tiefe hin abzunehmen. Unter 20.000facher Vergrößerung scheinen die Apatitpartikel selbst nur unvollständig säuretolerant zu sein und weisen Oberflächenveränderungen auf.

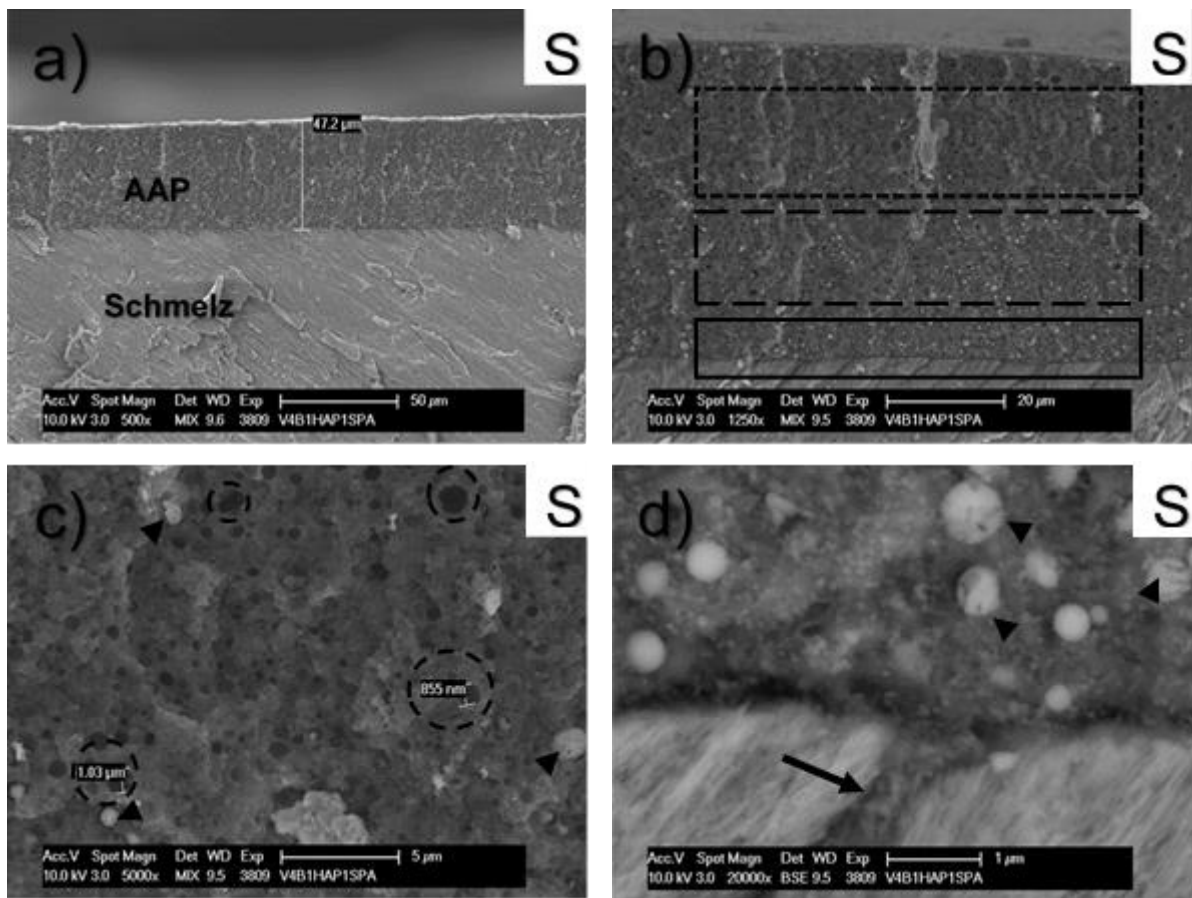


Abb. 4.42: REM SE Aufnahmen der Bruchpräparate a)-d): AAP aus HAP1 30 mg + Scotchbond Universal 30 mg, Schmelz konditioniert, nach Säureätzung (S). a) Die Aufnahmen zeigen stabile, messbare AAP Auflagerungen (47,2 μm) mit einem gering ausgeprägten Verzäpfungsmuster. b) Bereits geringe Vergrößerungen zeigen von der Oberfläche zur Tiefe hin eine Abnahme der Säurewirkung im Sinne einer abnehmenden Anzahl von kugelförmigen Hohlräumen (Kästen). c) Unter höheren Vergrößerungen sind kugelförmige Hohlräume (gestrichelt, Kreis) und herausgelöste HAP1 Partikel (Pfeilspitzen) zu erkennen. d) Der Verbundbereich stellt sich als stabil heraus. Unter 20.000facher Vergrößerung sieht man eine deutliche Verzäpfung der AAP im Zahnschmelz (Pfeil). Innerhalb der HAP1 Partikel sind oberflächliche Veränderungen (Pfeilspitzen) erkennbar. Originalvergrößerungen: 500fach (a), 1250fach (b), 5000fach (c), 20.000fach (d).

HAP1+ Optibond eXTRa

Oberflächen

Die AAP Kombination aus HAP 1 und Optibond eXTRa führt zu homogenen, glatten Oberflächen bei geeignetem Applikationsmodus, was in der Abbildung 4.43 verdeutlicht wird. Hier wird die Pinselapplikation der Applikation der Wahl mit Microbrush und Heidemannspatel gegenübergestellt. Beide Applikationsformen führen zu homogenen AAPs. Die favorisierte Applikationsform erzeugt jedoch deutlich glattere Oberflächen. Unter 10.000facher Vergrößerung lässt sich auch eine Verdichtung der AAP feststellen. Es sind weniger Hohlräume feststellbar als bei der Pinselapplikation.

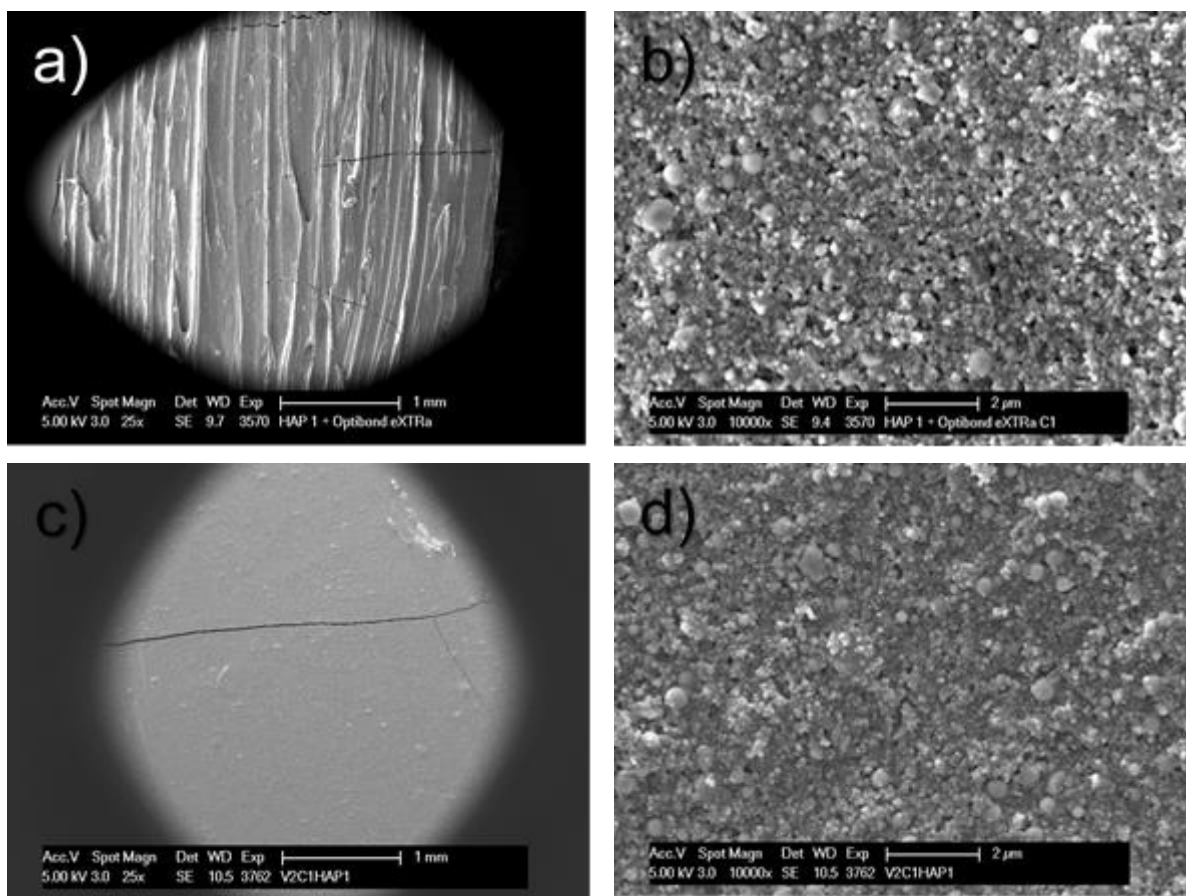


Abb. 4.43: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-d): AAP aus HAP1 30 mg + Optibond eXTRa 35 mg, Schmelz konditioniert, a)-b) Applikationsform: Pinsel. Die Übersichtsaufnahme zeigt eine homogene, eher raue Oberfläche. Unter höheren Vergrößerungen erkennt man eine weitgehend dichte AAP Matrix mit HAP1 Partikeln und vereinzelten Hohlräumen. c)-d) Applikationsform: Microbrush + Heidemannspatel. Die Übersichtsaufnahme lässt eine sehr glatte AAP Oberfläche erkennen. Unter 10.000facher Vergrößerung zeigt sich eine dichte AAP Masse mit homogen eingebundenen HAP1 Partikeln. Originalvergrößerungen: 25fach (a, c), 10.000fach (b, d).

Bruch

Es zeigen sich dichte, homogene Auflagerungen der AAP auf der Schmelzoberfläche. Auch auf den Aufnahmen der Bruchpräparate lassen sich anhand der Abbildung 4.44 Verbesserungen durch die gewählte Applikationsform (Microbrush + Heidemannspatel) feststellen. Die AAP Auflagerungen erscheinen gleichmäßig hoch und die Herauslösung von HAP1 Partikeln aus der AAP wird reduziert.

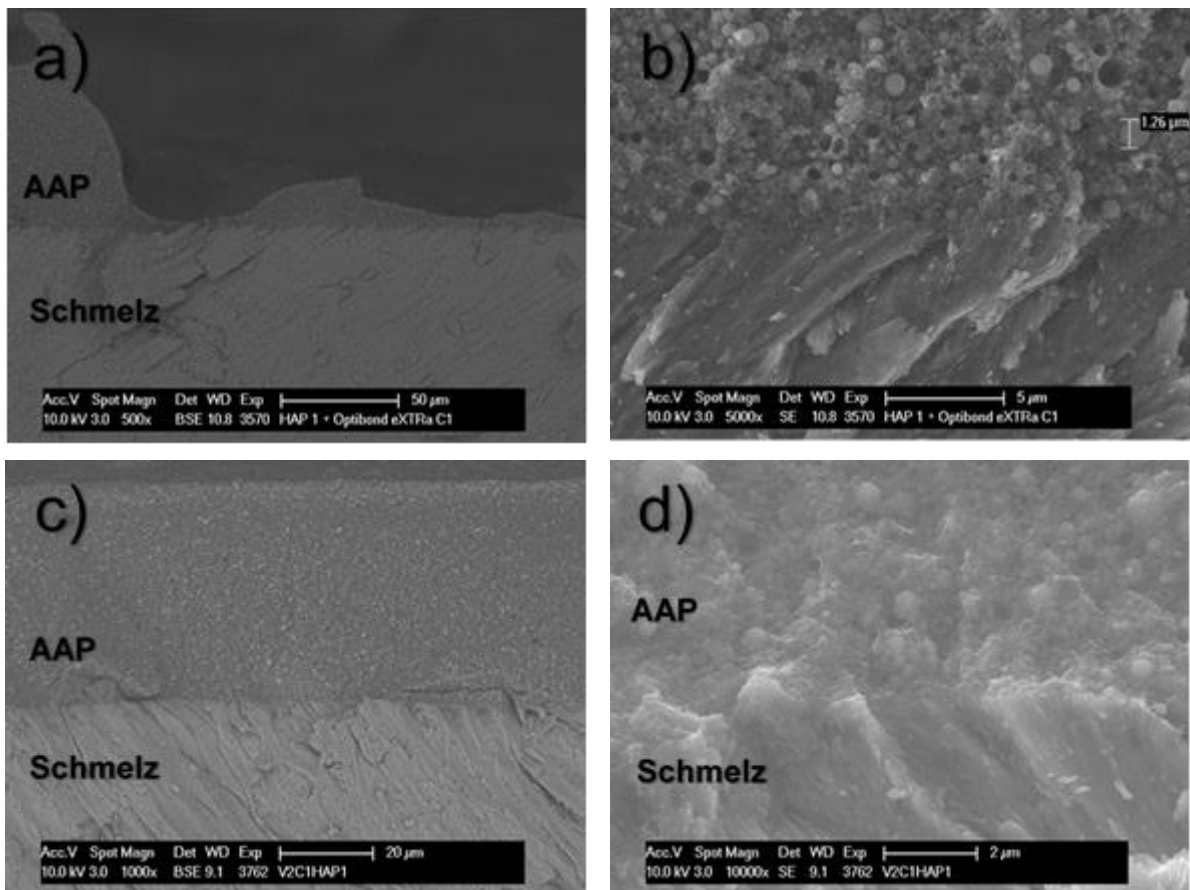


Abb. 4.44: REM SE, BSE Aufnahmen der Bruchpräparate a)-d): AAP aus HAP1 30 mg + Optibond eXTRa 30 mg, Schmelz konditioniert, a)-b) Applikationsform: Pinsel. Unter 500facher Vergrößerung erkennt man homogene AAP Auflagerungen, die eine stark variierende Höhe aufweisen. Unter 5000facher Vergrößerung erkennt man kugelförmige Hohlräume und große HAP1 Partikel (1,26 µm), die unvollständig in der Matrix eingebunden sind. c)-d) Applikationsform: Microbrush + Heidemannspatel. Die BSE Aufnahme zeigt eine gleichmäßig hohe AAP Schicht mit Verzäpfungsmuster. Unter höheren Vergrößerungen erkennt man homogen eingebundene HAP1 Partikel und weniger Hohlräume. Originalvergrößerungen 500fach (a), 1000fach (c), 5000fach (b), 10.000fach (d).

Thermocycling

Die Oberflächen der AAP Kombination aus Optibond eXTRa und HAP 1 zeigen nach 3000 Zyklen Thermocycling auf der Abbildung 4.45 horizontale Risse. Bei näherer Betrachtung sind kugelförmige Hohlräume von herausgelösten Apatitpartikeln zu erkennen. Vor allem größere Apatitkugeln scheinen nach dem Thermocycling weniger gut in die Matrix eingebunden zu sein als kleinere Partikel.

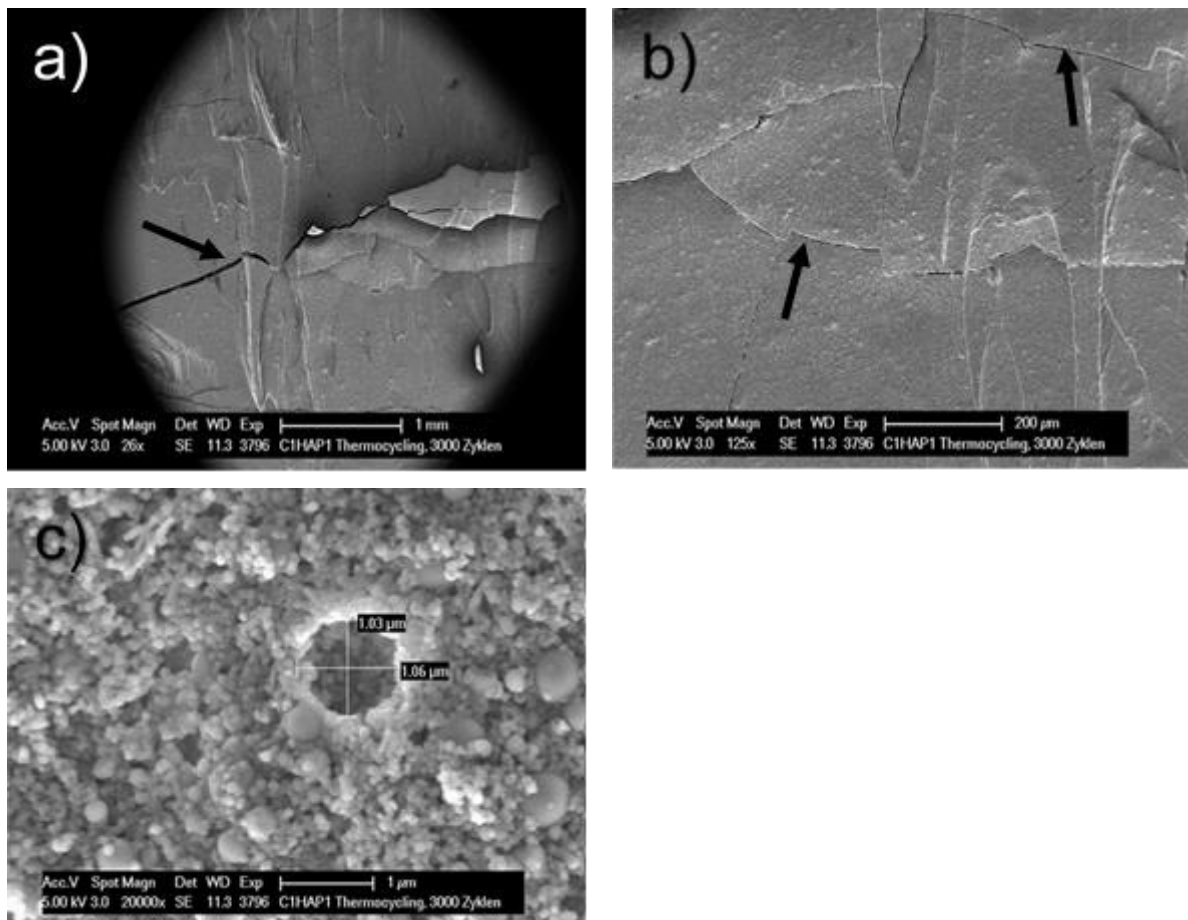


Abb. 4.45: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-c): AAP aus HAP1 30 mg + Optibond eXTRa 30 mg, Schmelz konditioniert, nach 3000 Zyklen Thermocycling. a)-b) Geringe Vergrößerungen zeigen bereits Veränderungen der Oberfläche. Es sind horizontal und vertikal verlaufende Risse und Spalten auf der AAP Oberfläche zu erkennen (Pfeile). c) Unter 20.000facher Vergrößerung zeigen sich große, kugelförmige Hohlräume (1,03 μm lang, 1,06 μm breit) in einer sonst stabilen Pastenmatrix. Originalvergrößerungen: 26fach (a), 125fach (b), 20.000fach (c).

Nach 3000 Zyklen Thermocycling zeigen die Aufnahmen der Bruchpräparate auf der Abbildung 4.46 einen spaltfreien, stabilen Verbundbereich mit einer deutlichen mikromechanischen Verankerung in Form eines regelmäßigen Verzäpfungsmusters mit teilweise tiefer Invasion der AAP im Schmelz (bis 4,65 µm).

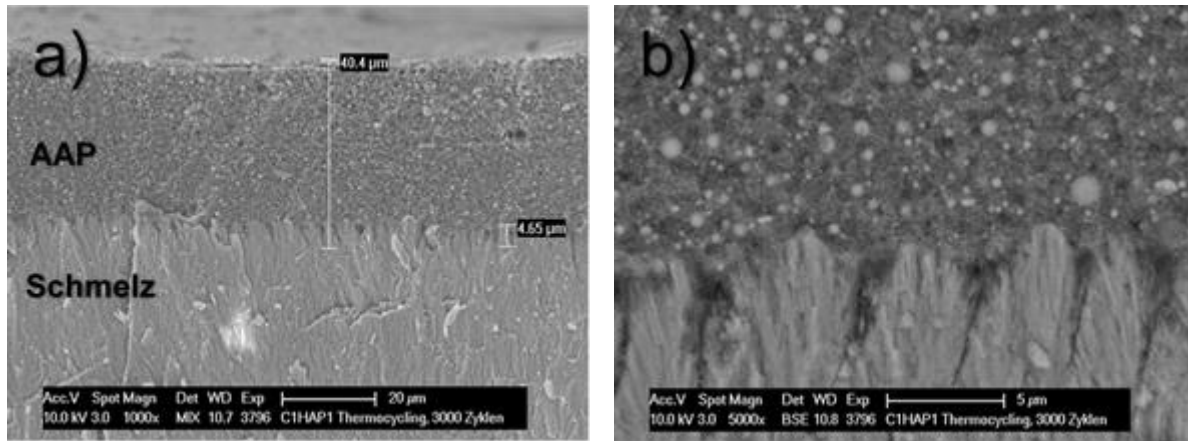


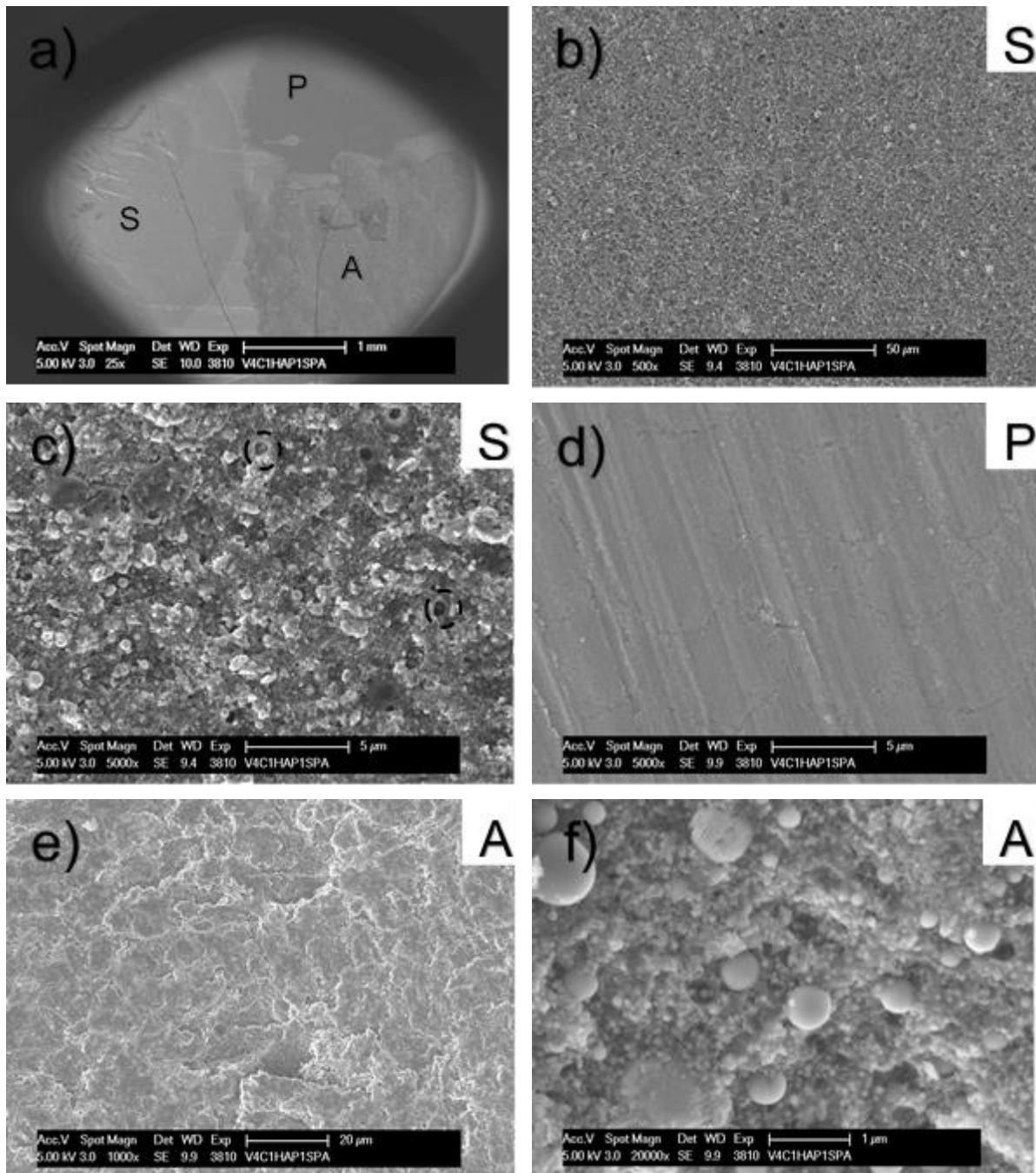
Abb. 4.46: REM BSE, MIX Aufnahmen der Bruchpräparate a)-b): HAP1 30 mg + Optibond eXTRa 30 mg, Schmelz konditioniert, nach 3000 Zyklen Thermocycling. a) Die Bruchaufnahmen zeigen gleichmäßige AAP Auflagerungen (40,4 µm) mit einem stabilen und ausgeprägten Verzäpfungsmuster mit längeren Zapfen (4,65 µm) im Verbundbereich. b) Die BSE Aufnahmen zeigen einen deutlichen Materialkontrast zwischen der AAP und dem humanen Zahnschmelz. Originalvergrößerungen: 100fach (a), 5000fach (b).

Säure-Politur-Airscaling

Bei der AAP Kombination aus Optibond eXTRa und HAP1 sind nach der Säuretoleranztestung die geringsten Einflüsse im Vergleich zu den anderen Versuchen festzustellen. Die Auswaschungen von Apatitkugeln finden hier nur teilweise statt. Die Oberfläche zeugt von einer homogenen, dichten und stabilen Masse.

Die Politur schafft eine glatte AAP Oberfläche, auf der sich in höherer Vergrößerung nur noch einzelne Hydroxylapatitpartikel in dünner Schicht nachweisen lassen.

Nach der Bearbeitung mit dem Airscaler findet man wiederum eine raue, homogene AAP Oberfläche mit aufgelagerten Apatitpartikeln vor. Die Oberflächen einzelner HAP1 Partikel zeigen morphologische Veränderungen.



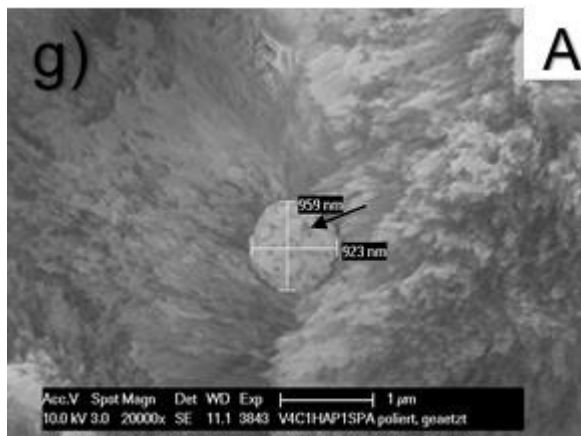


Abb. 4.47: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-g): AAP aus HAP1 30 mg + Optibond eXTRa 30 mg, Schmelz konditioniert. Säureätzung (S), Politur (P), Airlscaling (A). b)-c) Die AAP Oberfläche erscheint nach der Säureätzung stabil. Es zeigt sich eine geringe Auslösung von kugelförmigen HAP1 Partikeln (Kreise, gestrichelt). d) Die Politur erzeugt eine glatte AAP Oberfläche. e)-g) Das Airlscaling führt zu einer rauen, heterogenen Oberfläche. Unter höheren Vergrößerungen erkennt man von der Matrix unvollständig losgelöste HAP1 Partikel. Die 20.000fache Vergrößerung zeigt ein großes (958nm lang, 923nm breit), kugelförmiges HAP1 Partikel, das oberflächliche Veränderungen aufweist (Pfeil). Originalvergrößerungen: 25fach (a), 500fach (b), 1000fach (e), 5000fach (c, d), 20.000fach (f, g).

Die AAP zeigt nach den mechanischen Bearbeitungen der Oberfläche weiterhin einen Verbund mit der Schmelzoberfläche im Sinne einer mikromechanischen Verankerung.

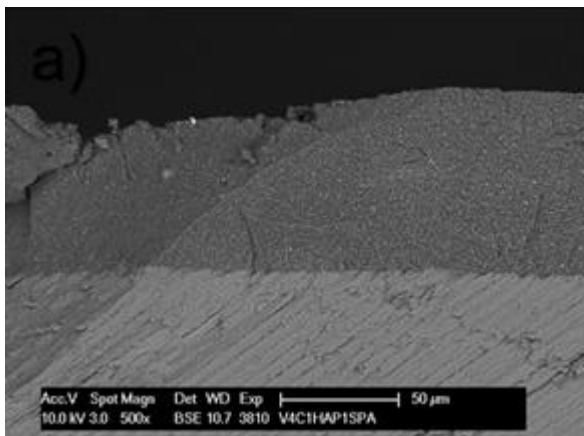


Abb. 4.48: REM BSE Aufnahmen der Bruchpräparate a): AAP aus HAP1 30 mg + Optibond eXTRa 30 mg, Schmelz konditioniert, nach Säureätzung (S), Politur (P), Airlscaling (A). Es zeigt sich ein stabiler Verbund mit Verzapfung zum Zahnschmelz. Originalvergrößerung: 500fach (a).

HAP1 + Clearfil Universal Bond Quick

Oberfläche

Die Aufnahmen der AAP Kombination aus HAP 1 und Clearfil Universal Bond Quick zeigen eine homogene, glatte Pastenoberfläche mit unterschiedlich großen, kugelförmigen Apatitpartikeln. Anhand der Abbildung 4.49 können erneut zwei Applikationsformen miteinander verglichen werden. Nach Änderung der Applikationsform von Pinsel zu Microbrush und Heidemannspatel zeigt sich eine Verbesserung der Oberfläche hinsichtlich Glätte und Dichtigkeit.

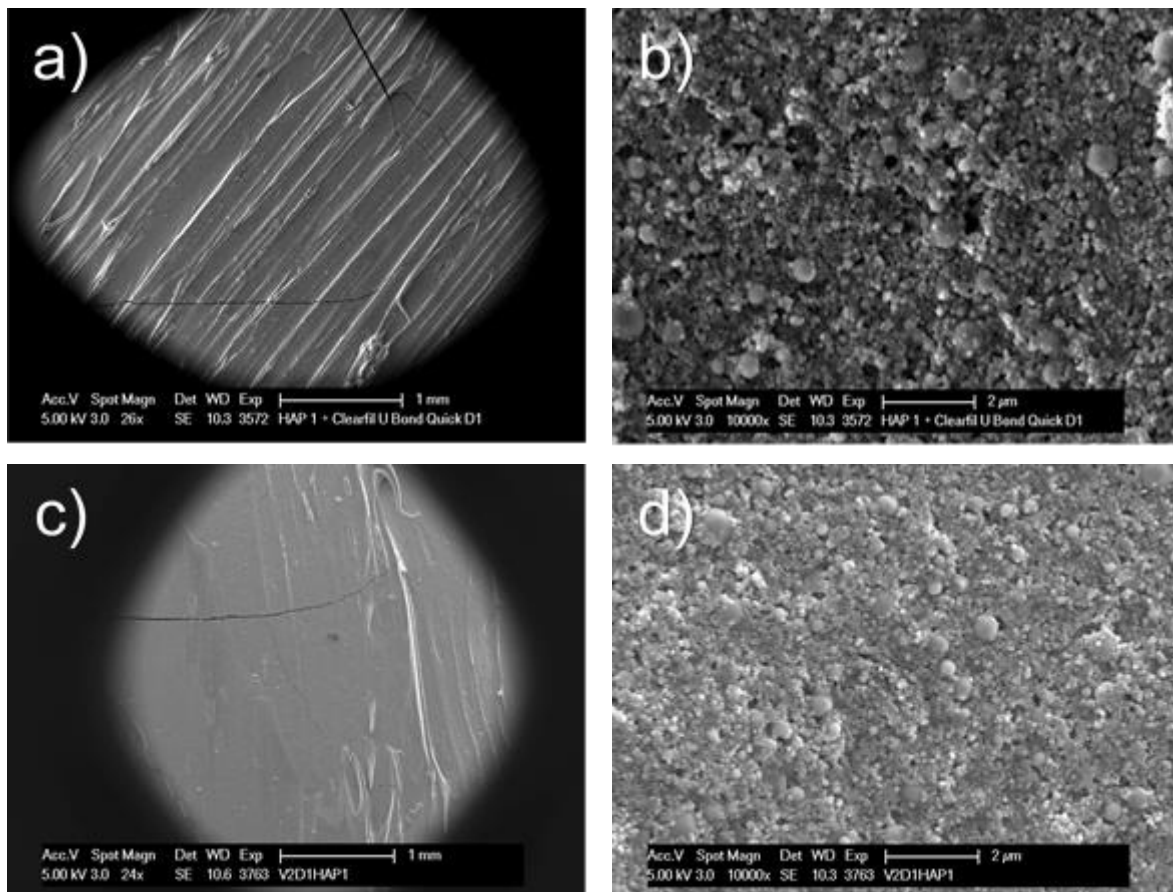
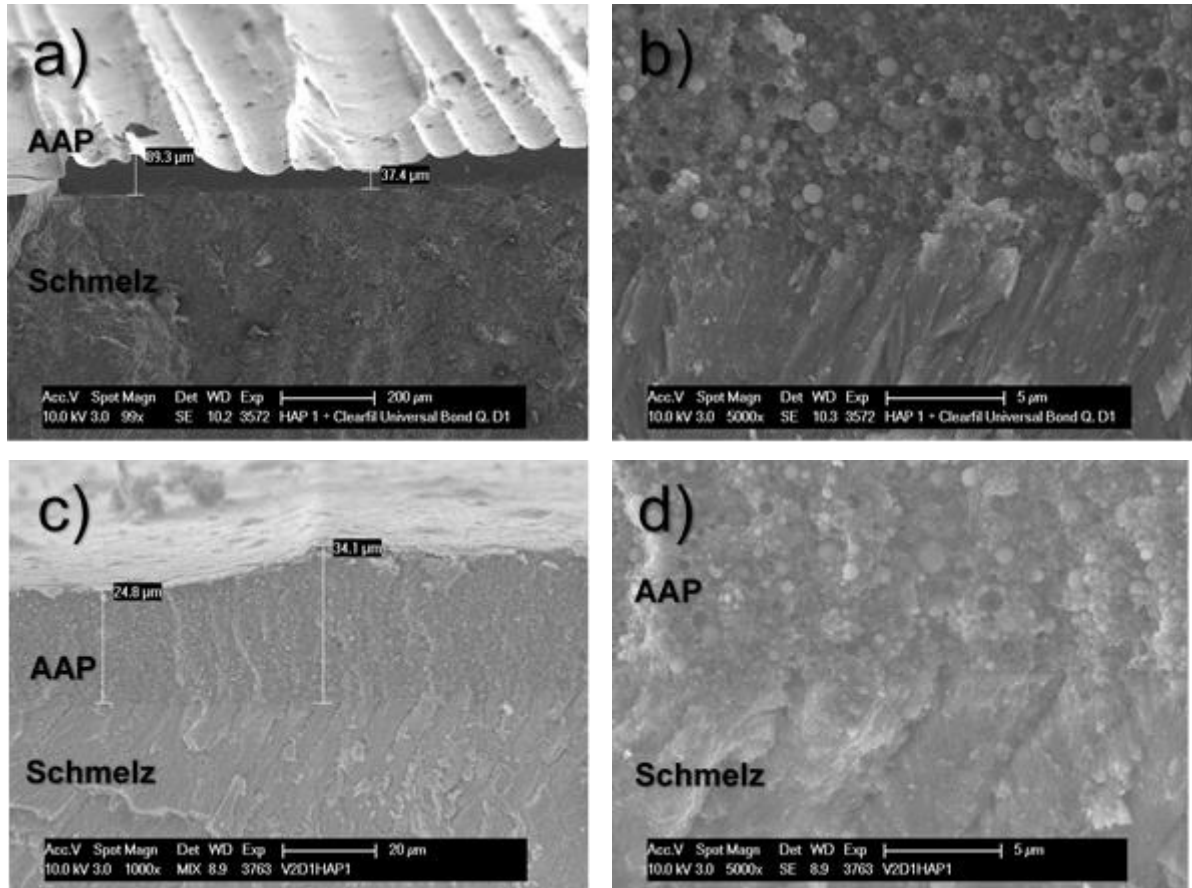


Abb. 4.49: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-d): AAP aus HAP1 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, Schmelz konditioniert. a)-b) Applikationsform: Pinsel. Die Übersichtsaufnahme zeigt eine gleichmäßige AAP Oberfläche. Unter höherer Vergrößerung erkennt man kugelförmige HAP1 Partikel in einer homogenen AAP Matrix. c)-d) Applikationsform: Microbrush + Heidemannspatel. Die Übersichtsaufnahme zeigt eine sehr glatte Oberfläche. Unter 10.000facher Vergrößerung ist eine homogene AAP Masse zu erkennen. Originalvergrößerungen: 24fach (c), 26fach (a), 10.000fach (b, d).

Bruch

Die Aufnahmen der Bruchpräparate auf der Abbildung 4.50 zeigen einen spaltfreien Verbund der AAP zum Schmelz mit einem zapfenartigen Verankerungsmuster. Bei der Pinselapplikation sind große Höhendifferenzen der Auflagerungen festzustellen. Es zeigen sich auch vermehrt Herauslösungen von kugelförmigen Apatitpartikeln.



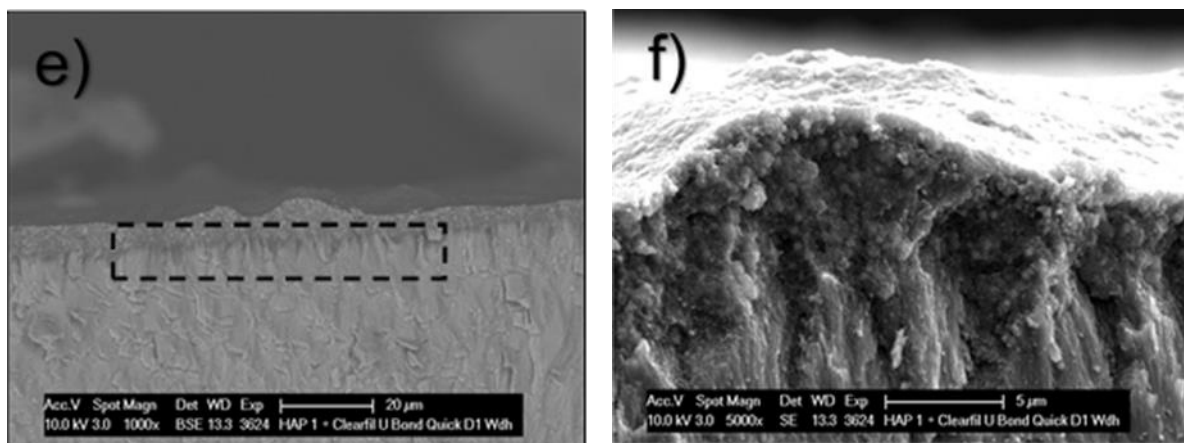
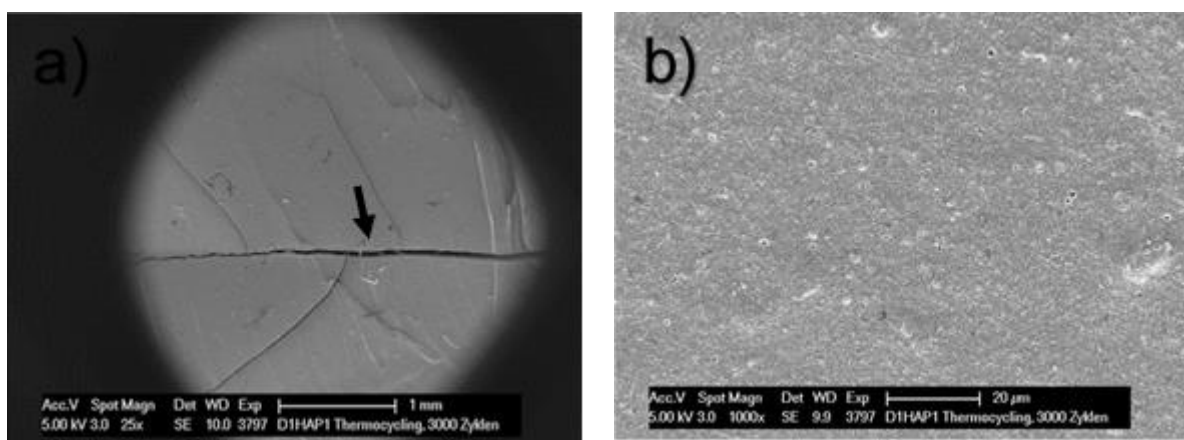


Abb. 4.50: REM SE, MIX Aufnahmen der Bruchpräparate a)-f): AAP aus HAP1 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, Schmelz konditioniert. a)-b) Applikationsform: Pinsel. Die Aufnahmen der Bruchpräparate zeigen AAP Auflagerungen von variierender Schichtstärke ($24,8\ \mu\text{m}$ - $34,1\ \mu\text{m}$). Unter 5000facher Vergrößerung erkennt man kugelförmige Hohlräume innerhalb der AAP. c)-f) Applikationsform: Microbrush + Heidemannspatel. Es zeigen sich gleichmäßige AAP Auflagerungen mit einem ausgeprägtem Verzäpfungsmuster (Kasten, gestrichelt). Originalvergrößerungen: 99fach (a), 1000fach (c, e), 5000fach (b, d, f).

Thermocycling

Nach 3000 Zyklen Thermocycling zeigen sich die Pastenoberflächen der AAP Kombination aus HAP 1 und Clearfil Universal Bond Quick geringfügige Veränderungen. Auf der Abbildung 4.51 ist anhand der Übersichtsaufnahme eine Pastenoberfläche mit Rissbildung zu erkennen. Unter höherer Vergrößerung zeigt sich jedoch eine stabile, sehr glatte und homogene Oberflächenmorphologie. Die kugelförmigen Apatitpartikel liegen insgesamt gleichmäßig in der Matrix verteilt vor. Einzelne Apatitpartikel scheinen jedoch nach thermischer Beanspruchung nur noch unvollständig in der Pastenmatrix eingebunden.



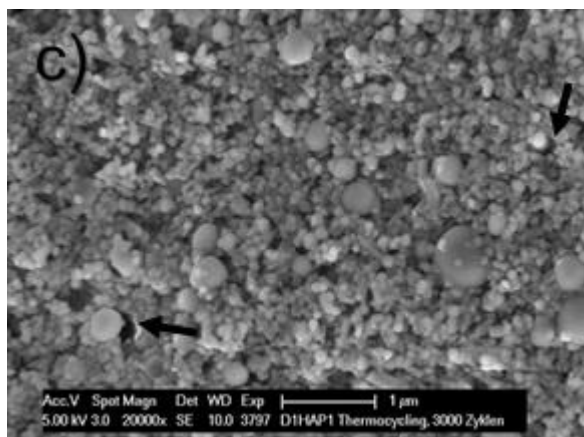


Abb. 4.51: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-c): AAP aus HAP1 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, Schmelz konditioniert, nach 3000 Zyklen Thermocycling. a) Die Übersichtsaufnahme zeigt eine Oberfläche mit vertikalen Rissen und einem horizontalem Spalt (Pfeil). b) Unter höheren Vergrößerungen zeigt sich eine stabile, homogene Oberfläche ohne erkennbare Oberflächenveränderungen. c) Unter 20.000facher Vergrößerung lässt sich an einzelnen HAP1 Partikeln eine Ablösung erahnen (Pfeile). Originalvergrößerungen: 25fach (a), 1000fach (b), 20.000fach (c).

Die mikroskopische Betrachtung der Bruchpräparate lässt einen stabilen, zapfenartigen Verbund zwischen Apatitpaste und Zahnschmelz erkennen. Es zeigen sich homogene, gleichmäßig hohe Auflagerungen, in denen die Herauslösung von einzelnen, sphärischen HAP1 Partikeln besonders unter BSE Detektion deutlich wird. Im Bruchpräparat zeigen sich Risse in der Apatitpaste, die bis in den Schmelzbereich hineinreichen. Der spaltfreie Verbund der AAP zur Zahnhartsubstanz bleibt vom Thermocycling unbeeinflusst.

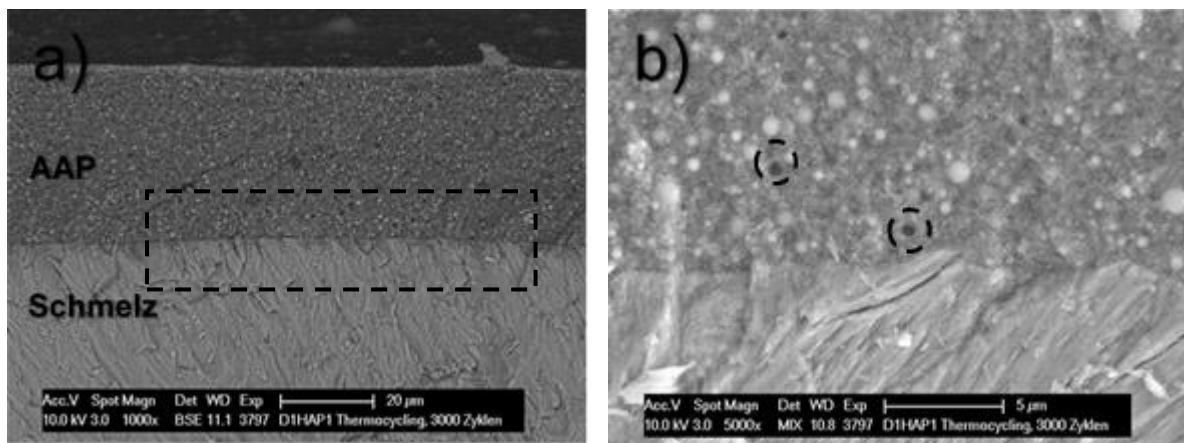
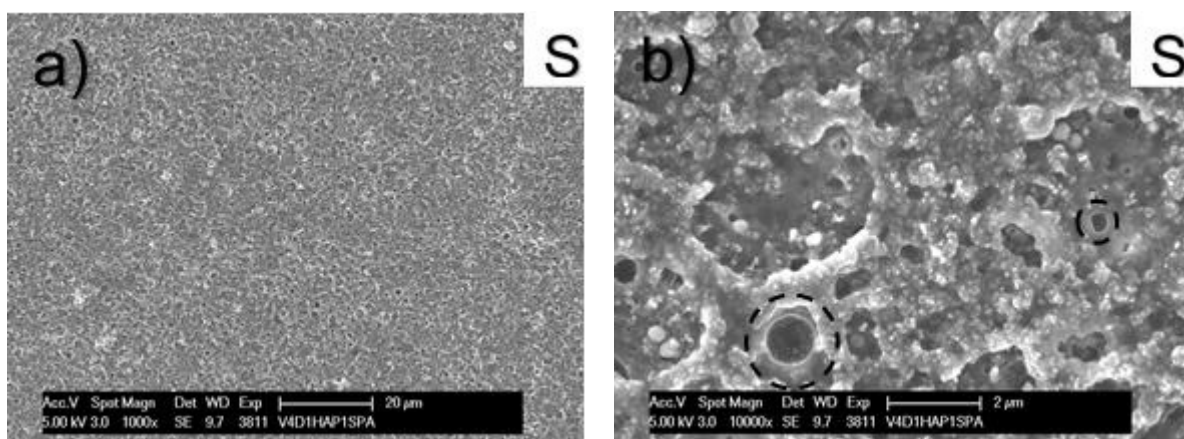


Abb. 4.52: REM BSE, MIX Aufnahmen der Bruchpräparate a)-b): AAP aus HAP1 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, Schmelz konditioniert. Nach 3000 Zyklen Thermocycling. a) Es sind stabile, gleichmäßige AAP Auflagerungen mit erhaltenem, zapfenartigem Verbund zur Zahnoberfläche zu erkennen (Kasten, gestrichelt). b) Innerhalb der AAP zeigen sich vereinzelt kugelförmige Hohlräume (Kreise, gestrichelt). Originalvergrößerungen: 1000fach (a), 5000fach (b).

Säure-Politur-Airscaling

Nach der Säuretoleranztestung zeigt sich eine Beeinflussung der Pastenoberfläche, was anhand Abbildung 4.52 nachvollziehbar ist. Die Matrix scheint bei geringfügiger Auflösung weitgehend säureresistent. Es zeigen sich vermehrt kugelförmige Hohlräume von herausgelösten Apatitpartikeln. Die Politur schafft eine glatte, aber dünne AAP Oberfläche. Die Schallbearbeitung führt zu einer rauen, heterogenen Oberfläche. Die AAP erweist sich als stabil. Einzelne, sphärische HAP1 Partikel scheinen aus der Matrix herausgelöst und liegen der AAP Oberfläche auf.



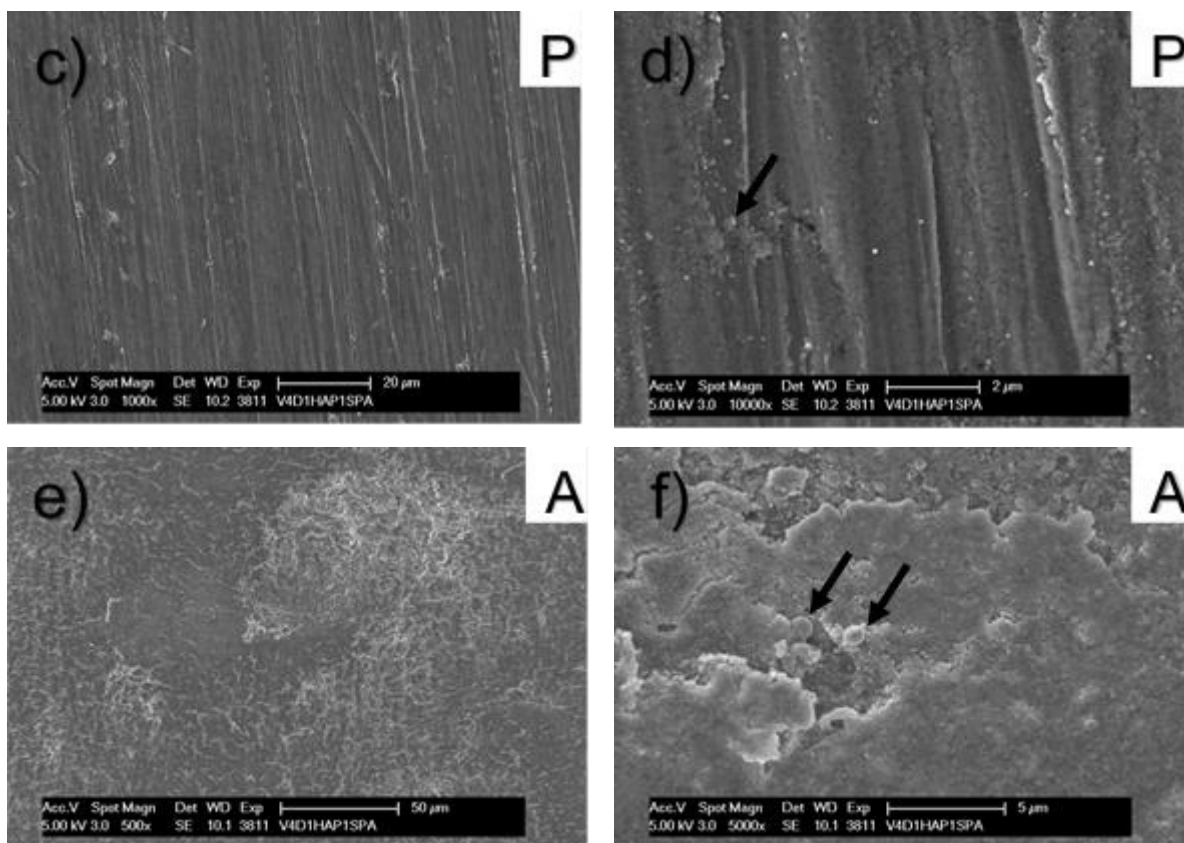


Abb. 4.53: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-h): AAP aus HAP1 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, Schmelz konditioniert, nach Säureätzung (S), Politur (P), Airscaling (A). b)-c): Nach der Säureätzung lässt sich auf der AAP Oberfläche eine unvollständige Auflösung der Matrix erkennen. Es werden kugelförmige Hohlräume als Zeichen einer Herauslösung von HAP1 Partikeln sichtbar. d)-f): Die Politur führt zu einer glatten Oberfläche. Unter höheren Vergrößerungen erkennt man geglättetes AAP Material (Pfeil). g)-h): Das Airscaling erzeugt eine raue, heterogene Oberfläche, auf der einzelne aus dem Verbund herausgelöste HAP1 Partikel erkennbar sind (Pfeile). Originalvergrößerungen: 25fach (a), 500fach (e), 1000fach (c), 5000fach (f), 10.000fach (b, d).

Nach der mechanischen Bearbeitung der Oberfläche lässt sich auf der Abbildung 4.54 ein stabiler, spaltfreier Verbundbereich mit einer mikromechanischen Verankerung in Form eines gleichmäßigen Zapfenmusters erkennen.

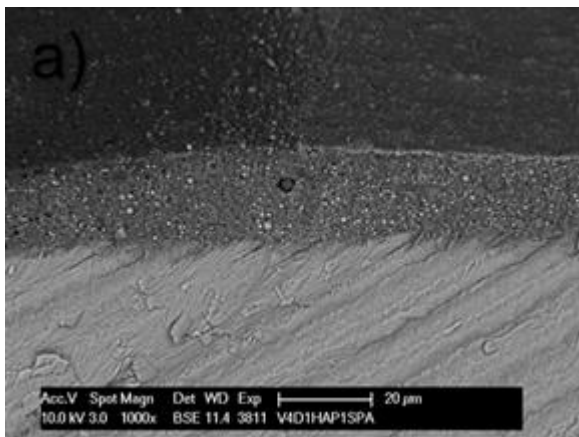


Abb. 4.54: REM BSE Aufnahmen der Bruchpräparate a): AAP aus HAP1 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, Schmelz konditioniert, nach Säureätzung (S), Politur (P), Airschaling (A). Die 1000fache Vergrößerungsaufnahme zeigt eine homogene AAP Schicht mit einem stabilen, zapfenartigen Verbund zur Zahnoberfläche. Originalvergrößerung: 1000fach (a).

Die Aufnahmen der Bruchpräparate nach der Politur der Bruchflächen und Säuretoleranztestung auf der Abbildung 4.55 zeigen kugelförmige Hohlräume innerhalb der AAP Auflagerungen. Der Verbund zur Schmelzoberfläche bleibt stabil und es ist ein Verzapfungsmuster zu erkennen. Weiterhin zeigen sich in höheren Vergrößerungen im Verbundbereich herausgelöste Schmelzkristallpartikel.

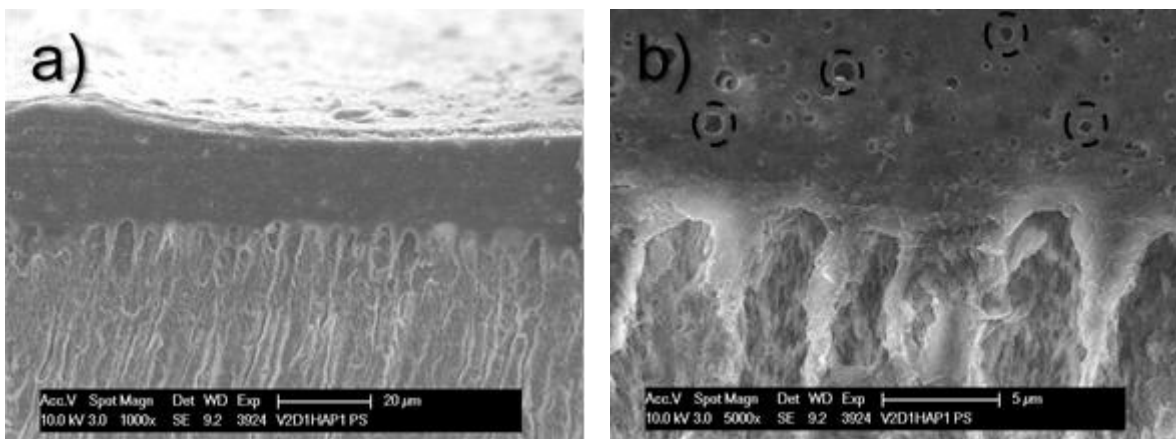


Abb. 4.55: REM SE Aufnahmen der Bruchpräparate a)-b): AAP aus HAP1 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, Schmelz konditioniert, nach Politur der Bruchflächen + Säureätzung. a) Die AAP Auflagerungen bleiben unbeeinflusst und zapfenartig mit dem Zahnschmelz verbunden. b) Es zeigen sich jedoch kugelförmige Hohlräume (Kreise, gestrichelt). Originalvergrößerungen: 1000fach (a), 5000fach (b).

Zusammenfassung Versuchsreihe 2

Die Versuche mit den AAP Kombinationen aus HAP 1 von Sigma Aldrich und den vier Universaladhäsiven erzeugen glatte, besonders homogene Pastenoberflächen. Die kugelförmigen Apatitpartikel sind gleichmäßig in der Pastenmatrix eingebunden. Innerhalb der AAP sind kugelförmige Apatitpartikel sichtbar, die von sehr unterschiedlicher Größe zeugen (bis 1,26 µm). Die glattesten AAP Oberflächen bei den Kombinationen mit HAP 1 werden für die Adhäsivsysteme Adhese Universal, Optibond eXTRa und Clearfil Universal Bond Quick erreicht. Weiterhin fallen bei der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung dunkle Bereiche in der Pastenmatrix auf, die am ehesten als herausgebrochene Apatitpartikel zu verstehen sind. Dieses Phänomen lässt sich am stärksten bei den Präparaten Clearfil Universal Bond Quick und Optibond eXTRa nachweisen.

Es sind mikroskopisch sichtbare, homogene, gleichmäßig hohe AAP Auflagerungen auf dem Zahnschmelz (zwischen ~ 40 und 60 µm breit) nachweisbar. Unter BSE Detektion zeigt die Ultrastruktur der AAP eine hohe Ähnlichkeit zur Kristallstruktur des Schmelzes. Anhand der Aufnahmen der Bruchpräparate ist ein kontinuierlicher Verbund zum angeätzten Zahnschmelz mit einer mikromechanischen Verankerung in Form einer regelmäßigen Verzapfung zu erkennen, welches bei den AAP Kombination aus HAP 1 mit den Adhäsivsystemen Adhese Universal und Clearfil Universal Bond Quick besonders ausgeprägt scheint. Auf unkonditionierten Schmelzoberfläche wird nach der Applikation der AAP keine Verzapfung erreicht.

Die Änderung der Applikationsmodalitäten führt zu deutlich geringeren und gleichmäßigeren Schichtstärken der AAP. Das Phänomen der Herauslösung einzelner Apatitpartikel ist nur noch teilweise zu detektieren. Die Apatitpartikel scheinen nun homogener mit den Adhäsivbestandteilen in die Matrix eingebunden. Mit dem Applikationsmodus der Wahl (Microbrush + Heide-mannspatel) entsteht ein regelmäßiges, deutliches Verzapfungsmuster. In Bezug auf Politurfähigkeit und Airscaling zeigen Clearfil Universal Bond Quick und Scotchbond Universal in Verbindung mit HAP 1 von Sigma die besten Ergebnisse, wohingegen Optibond eXTRa die beste Säuretoleranz aufweist.

4.2.4 Versuchsreihe 3: Adhäsivapatitpasten mit FAP1

FAP1 + Adhese Universal

Oberfläche

Die Kombinationen von Adhäsivapatitpasten mit dem Fluorapatit von S&C Polymers zeigen auf der Abbildung 4.56 eine dichte Oberfläche mit homogen eingebundenen, stäbchenförmigen FAP1 Partikeln in einer zusammenhängenden Matrix. Die Oberflächen erscheinen sehr glatt.

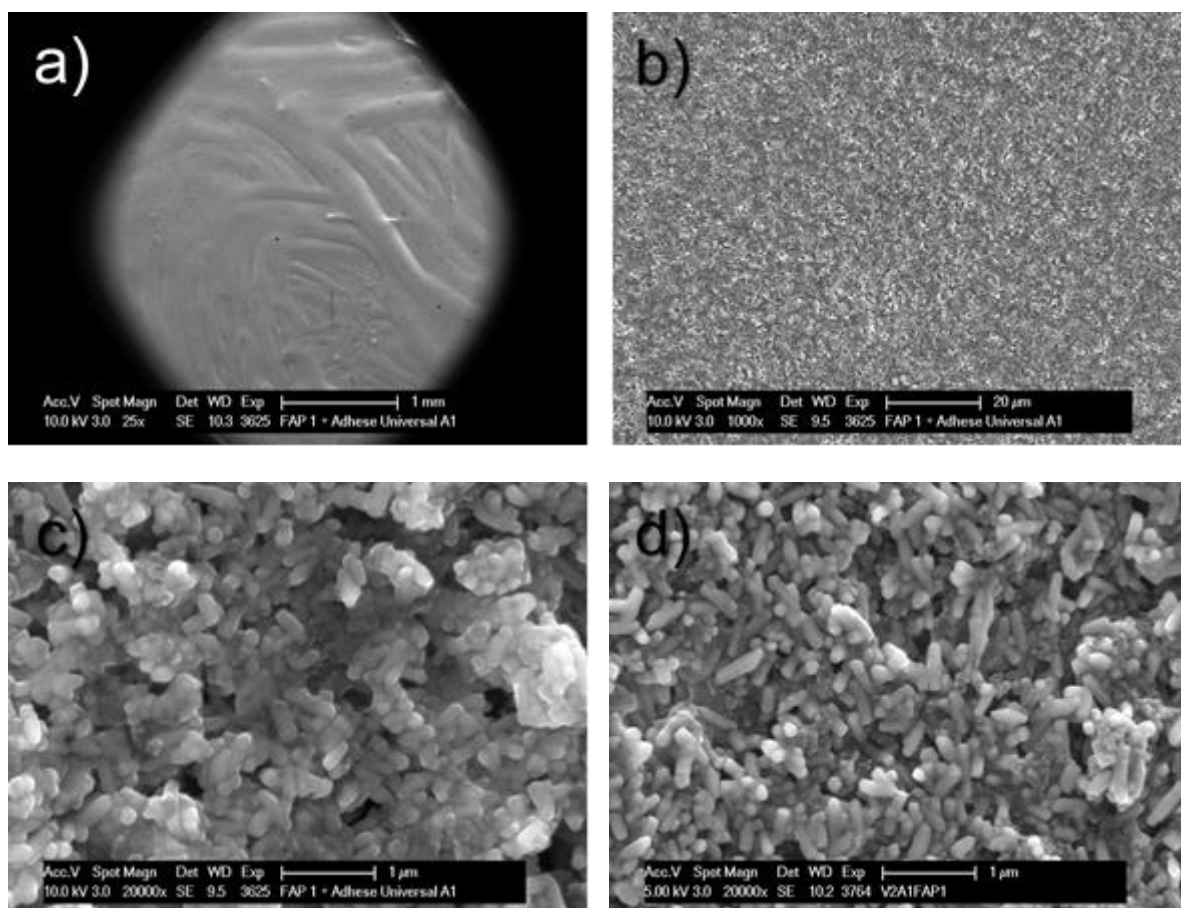
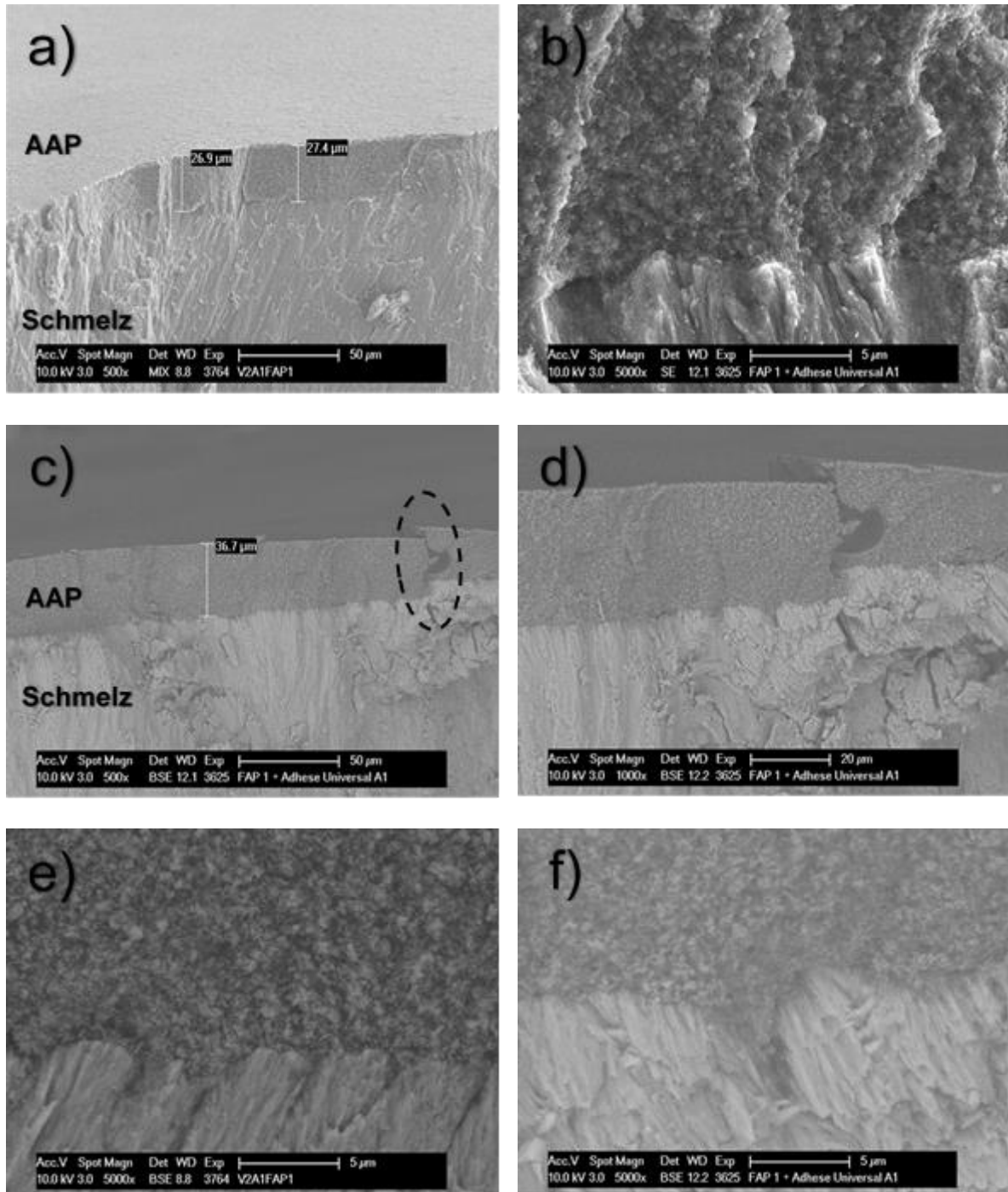


Abb. 4.56: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-d): AAP aus FAP1 30 mg + Adhese Universal 30 mg, Schmelz konditioniert. a) Die Übersichtsaufnahme zeigt eine sehr glatte Oberfläche. b)-d) Unter höheren Vergrößerungen erkennt man eine dichte AAP Oberfläche mit homogen eingebundenen, stäbchenförmigen FAP Partikeln. Originalvergrößerungen: 25fach (a), 1000fach (b), 20.000fach (c, d).

Bruch

Unabhängig von der gewählten Applikationsform zeigen die Aufnahmen der Bruchpräparate auf der Abbildung 4.57, dass zwischen der AAP und der konditionierten Schmelzoberfläche ein spaltfreier Verbund vorliegt mit einer mikromechanischen Verankerung im Sinne einer Verzapfung. Das Verzapfungsmuster scheint durch die Applikation mit Microbrush und Heide-mannspatel stärker ausgeprägt zu sein und lässt ein regelmäßigeres Muster erkennen.



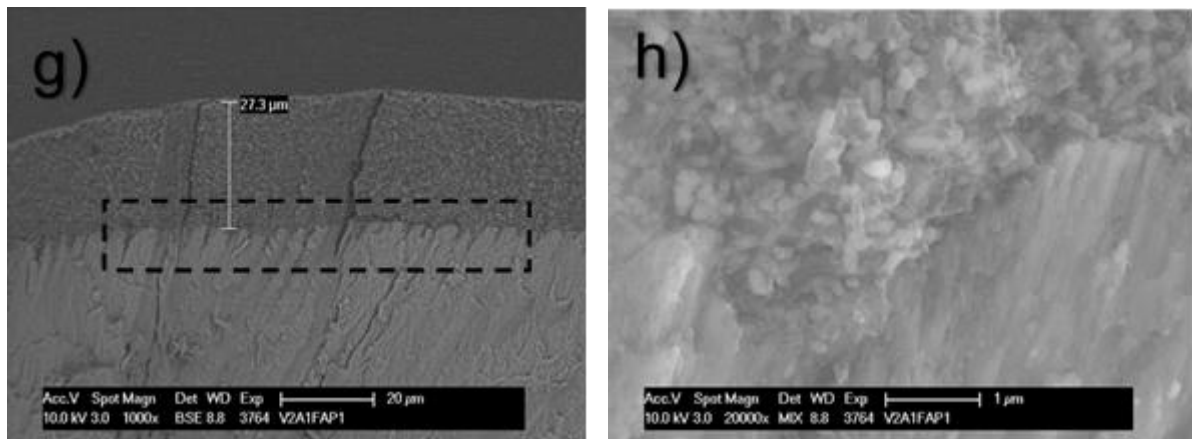
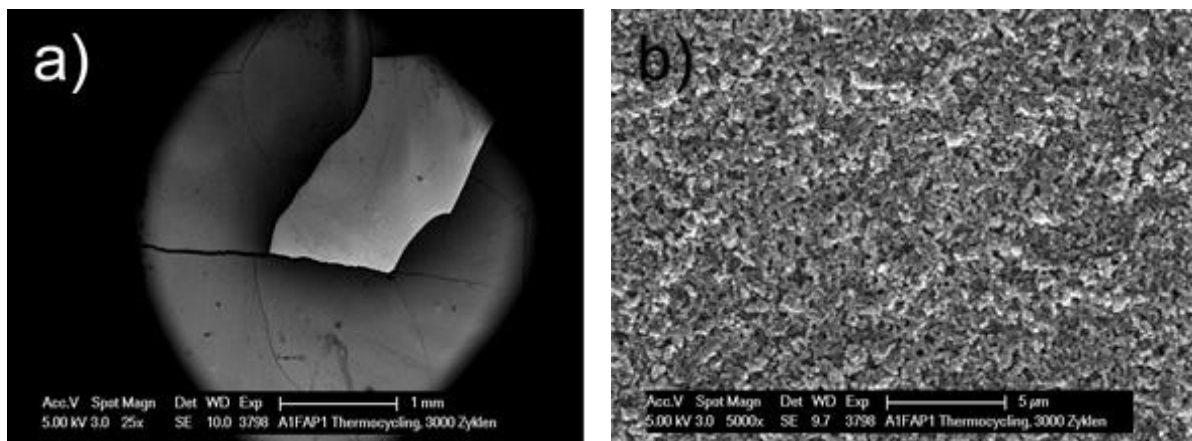


Abb. 4.57: REM SE, BSE, MIX Aufnahmen der Bruchpräparate a)-h): AAP aus FAP1 30 mg + Adhese Universal 30 mg, konditioniert. Die Aufnahmen zeigen gleichmäßig hohe AAP Auflagerungen (26,9 µm, 27,3 µm, 27,4 µm, 36,7 µm), die einen spaltfreien Verbund mit regelmäßigem Verzäpfungsmuster zur Schmelzoberfläche aufweisen (Kasten, gestrichelt). a) ,f), g), h) Applikationsform: Microbrush + Heidemannspatel. Die Auflagerungen weisen eine einheitliche Schichtstärke auf. Das Verzäpfungsmuster stellt sich besonders regelmäßig dar. b)-e) Applikationsform: Pinsel. Die AAP Auflagerungen sind ungleichmäßig hoch und lassen vertikale Bruchspalten erkennen (gestrichelt). Das Verzäpfungsmuster ist gering ausgeprägt und unregelmäßig. Originalvergrößerungen: 500fach (a, c), 1000fach (d, g) 5000fach (b, e, f) 20.000fach (h).

Thermocycling

Die AAP Oberflächen zeigen sich durch das Thermocycling wenig beeinflusst. In der Übersichtsaufnahme erkennt man eine rissige, aber glatte Oberfläche. Unter höherer Vergrößerung sieht man deutlich eine stabile AAP Matrix mit homogen eingebundenen FAP Partikeln.



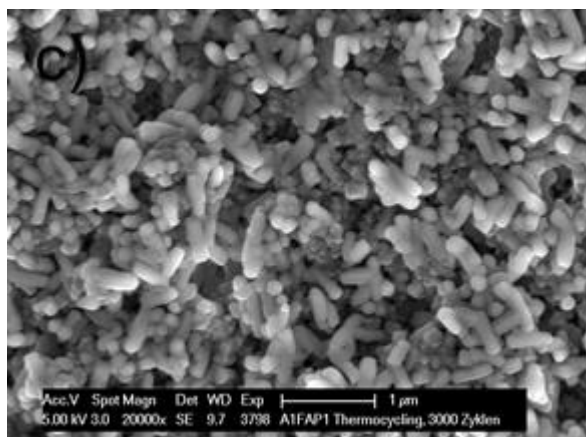
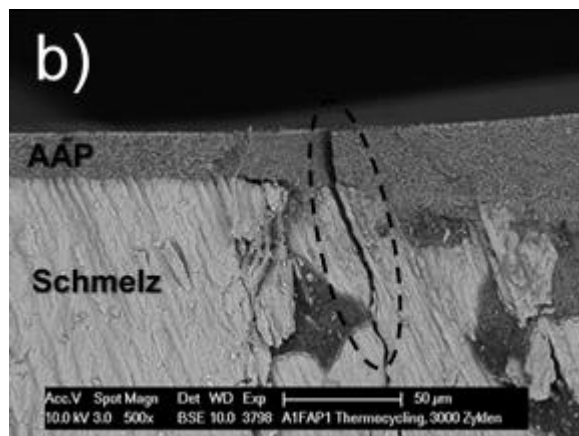
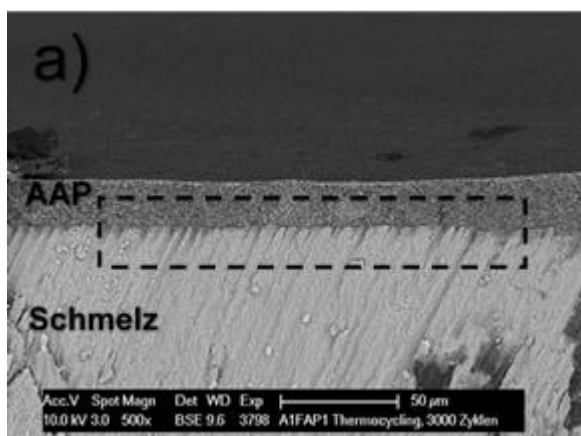


Abb. 4.58: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-c): AAP aus FAP1 30 mg + Adhese Universal 30 mg, Schmelz konditioniert, nach 3000 Zyklen Thermocycling. Die Übersichtsaufnahme zeigt eine glatte Oberfläche mit vertikal und horizontal verlaufenden Rissen. Unter höherer Vergrößerung erkennt man eine vom Thermocycling unbeeinflusste AAP Oberfläche mit FAP Partikeln. Originalvergrößerungen 25fach (a), 5000fach (b), 20.000fach (c).

Nach dem künstlichen Alterungsprozess stellen sich stabile, gleichmäßig hohe und homogene AAP Auflagerungen dar, die mit der Schmelzoberfläche regelmäßig verzapft sind. Die Einflüsse des Thermocyclings zeigen sich an erkennbaren, kohäsiven Rissen, die vertikal durch die Pasten- und Schmelzanteile verläuft.



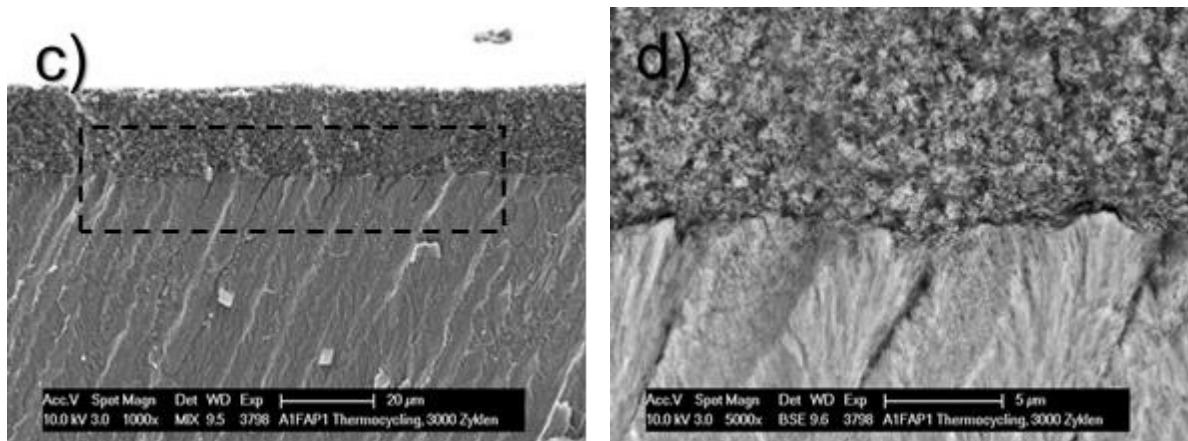


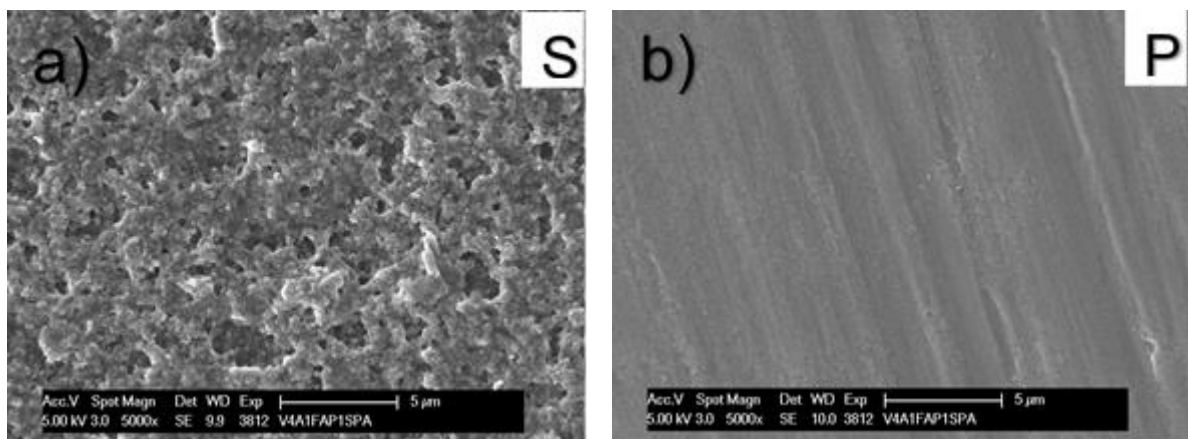
Abb. 4.59: REM BSE, MIX Aufnahmen der Bruchpräparate a)-d): AAP aus FAP1 30 mg + Adhese Universal 30 mg, Schmelz konditioniert, nach 3000 Zyklen Thermocycling. Die Aufnahmen der Bruchpräparate zeigen gleichmäßige AAP Auflagerungen, die einen widerstandsfähigen, spaltfreien Verbund zur Schmelzoberfläche aufweisen. Es ist ein stabiles, regelmäßiges Verzäpfungsmuster zu erkennen (Kasten, gestrichelt). Die BSE Aufnahmen zeigen den Materialkontrast zwischen der AAP und dem Zahnschmelz im Verbundbereich. b) Es fällt ein kohäsives Risswachstum innerhalb des gesamten Prüfkörpers auf. Originalvergrößerungen: 500fach (a, b), 1000fach (c), 5000fach (d).

Säure-Politur-Airscaling

Auf der Abbildung 4.60 zeigt sich, dass die AAP Kombination aus FAP 1 und dem Adhäsivsystem Adhese Universal einer Anätzung gegenüber resistent ist. Die geringen Auswirkungen des Säureangriffs zeigen sich in Form einer unvollständig aufgelösten Matrixstruktur.

Die Politur führt zu einer glatten AAP Oberfläche ohne Sichtbarkeit von einzelnen Nanopartikeln in höherer Vergrößerung.

Unter Einfluss des Airscalers entsteht eine raue Oberfläche, auf der zum Teil einzelne, stäbchenförmige Fluorapatitpartikel deutlich zu erkennen sind.



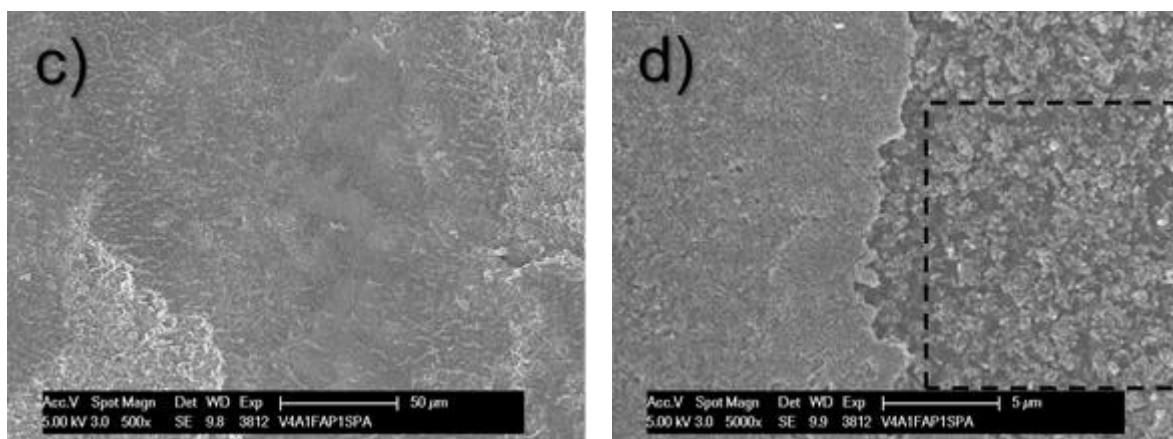


Abb. 4.60: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-d): AAP aus FAP1 30 mg + Adhese Universal 30 mg, Schmelz konditioniert, nach Säureätzung (S), Politur (P), Airlscaling (A). a) Die Säureätzung führt zu einer unvollständigen Auflösung der Matrix bei stabilen Füllpartikeln. b) Die Politur schafft eine glatte Oberfläche. c)-d) Nach dem Airlscaling ist eine dichte, homogene, aber raue Oberfläche zu erkennen. Unter höherer Vergrößerung sieht man Fluorapatitpartikel unter einer oberflächlich abgetragenen Schicht (Kasten, gestrichelt). Originalvergrößerungen: 500fach (c), 5000fach (a, b, d).

Nach der mechanischen Bearbeitungen der Oberfläche ist auf der Abbildung 4.61 ein stabiler Verbundbereich mit einer widerstandsfähigen Verzäpfung zum Schmelz erkennbar.

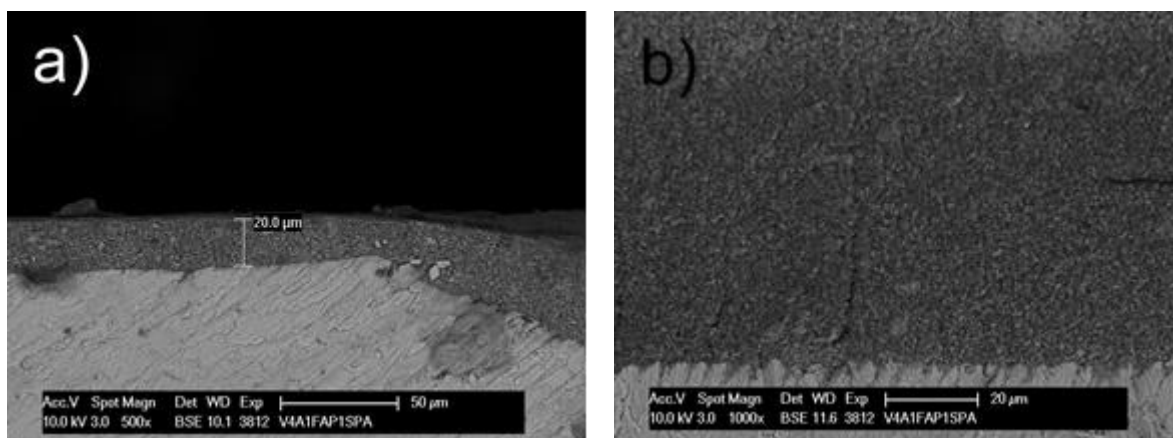


Abb. 4.61: REM BSE Aufnahmen der Bruchpräparate a)-b): AAP aus FAP1 30 mg + Adhese Universal 30 mg, Schmelz konditioniert, nach Säure (S), Politur(P), Airlscaling (A). Nach der mechanischen Oberflächenbearbeitung bleiben die AAP Auflagerungen auch im Bruch stabil und weisen einen spaltfreien Verbund mit regelmäßigem Verzäpfungsmuster auf. Originalvergrößerungen: 500fach (a), 1000fach (b).

Nach erneuter Politur und Anätzung der säuretoleranten Oberfläche ist auf der Abbildung 4.62 die Ultrastruktur des nativen Zahnschmelzes erkennbar. Es ist kein AAP Material mehr zu erkennen.

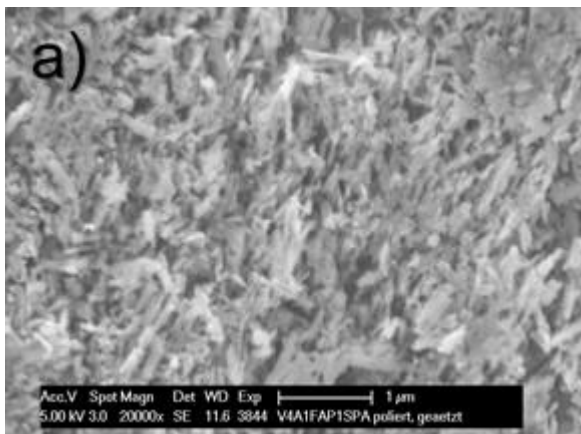


Abb. 4.62: REM SE Oberflächenaufnahme a): AAP aus FAP1 30 mg + Adhese Universal 30 mg, Schmelz konditioniert, nach 20 s Politur + Säureätzung. Unter 20.000facher Vergrößerung ist kein AAP Material erkennbar. Die Aufnahme zeigt die Nanostruktur des konditionierten Zahnschmelzes. Originalvergrößerung: 20.000fach (a).

Anders als bei den Aufnahmen der Bruchpräparate der AAP Kombinationen mit HAP1 von Sigma Aldrich zeigen sich bei der Verwendung von FAP keine Herauslösungen von Nanohydroxylapatitpartikeln aus der Pastenmatrix. Es ist ein stabiler Verbund festzustellen. Das Verzapfungsmuster der AAP im Zahnschmelz wirkt verkürzt und zeigt sich weniger säuretolerant.

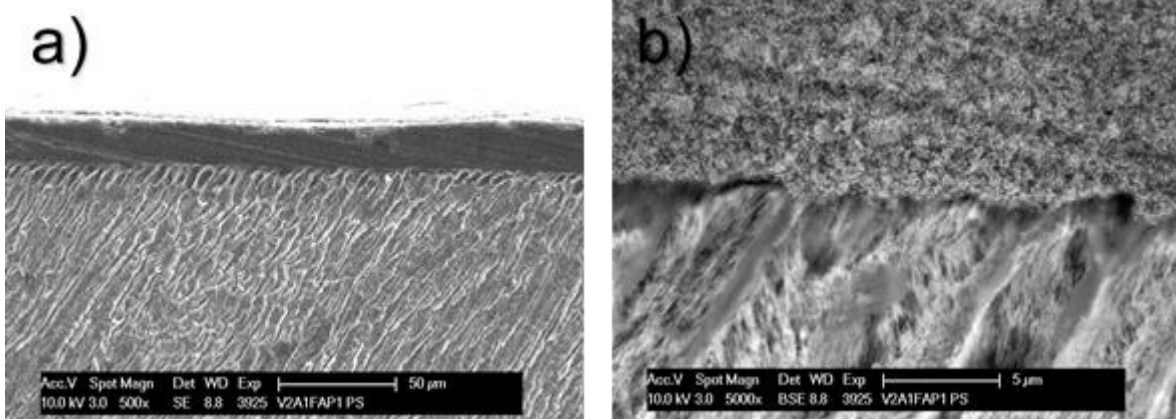


Abb. 4.63: REM SE, BSE Aufnahmen der Bruchpräparate a)-b): AAP aus FAP1 30 mg + Adhese Universal 30 mg, Schmelz konditioniert. Nach erneuter Politur der Bruchflächen + Säureätzung. Der Verbund der AAP zum Zahnschmelz bleibt stabil und spaltfrei vorhanden. Unter höherer Vergrößerung ist eine Auflösung des Verzapfungsmusters erkennbar. Originalvergrößerungen: 500fach (a), 5000fach (b).

FAP1 + Scotchbond Universal

Oberfläche

Die Abbildung 4.64 lässt für die AAP Kombination aus FAP 1 und Scotchbond Universal eine besonders glatte Oberfläche erkennen. Unter höherer Vergrößerung ist die homogene Verbindung der stäbchenförmigen Fluorapatitpartikel mit den Adhäsivbestandteilen in einer dichten AAP Matrix zu erkennen.

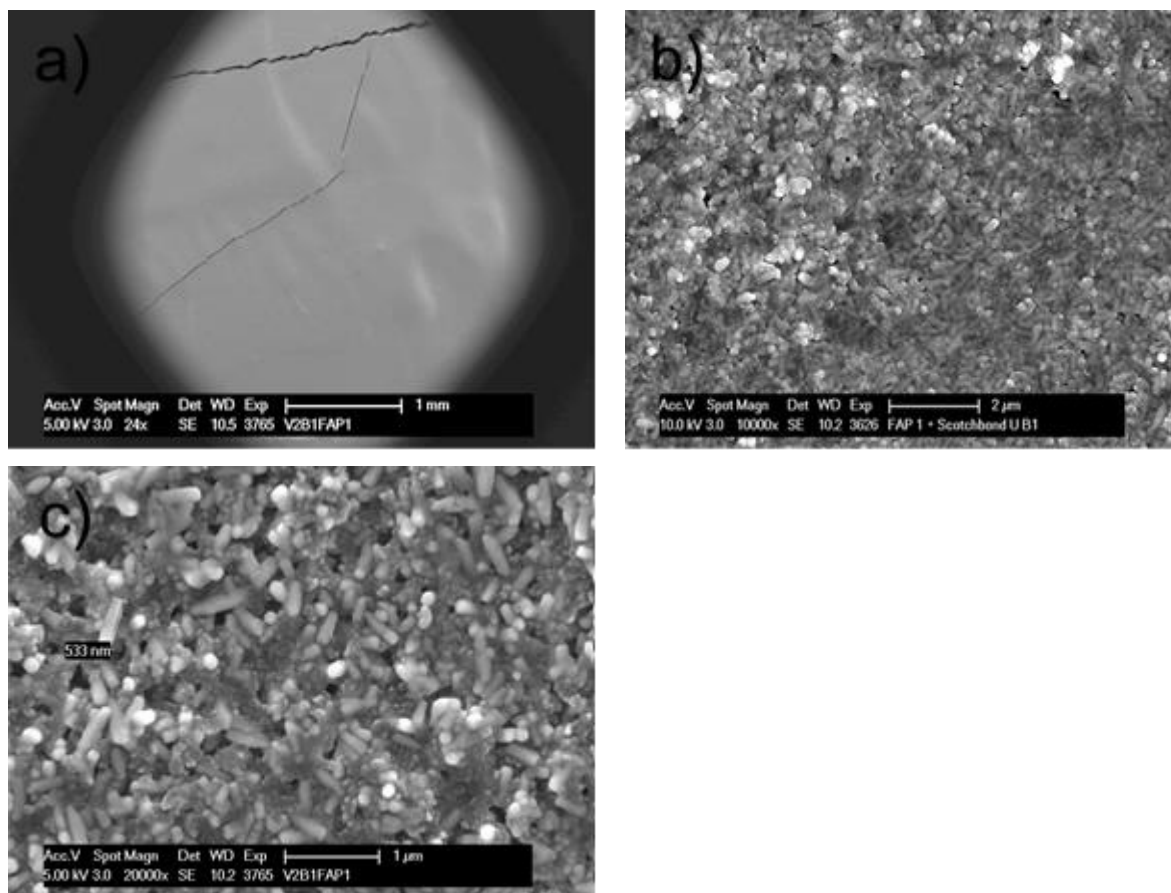


Abb. 4.64: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-c): AAP aus FAP1 30 mg + Scotchbond Universal 30 mg, Schmelz konditioniert. a) Die Übersichtsaufnahme zeigt eine sehr glatte, homogene Oberfläche mit vereinzelten Rissen. b) Unter höherer Vergrößerung ist eine dicht gefüllte AAP Matrix zu erkennen. c) Unter 20.000facher Vergrößerung fallen die stäbchenförmigen FAP Partikel auf (533nm lang) Originalvergrößerungen: 24fach (a), 10.000fach (b), 20.000fach (c).

Bruch

Die Aufnahmen der Bruchpräparate auf der Abbildung 4.65 zeigen mikroskopisch sichtbare, gleichmäßige AAP Auflagerungen, die einen spaltfreien Verbund zum Schmelz aufweisen. Die mikromechanische Verankerung in Form eines Zapfenmusters ist gering ausgeprägt.

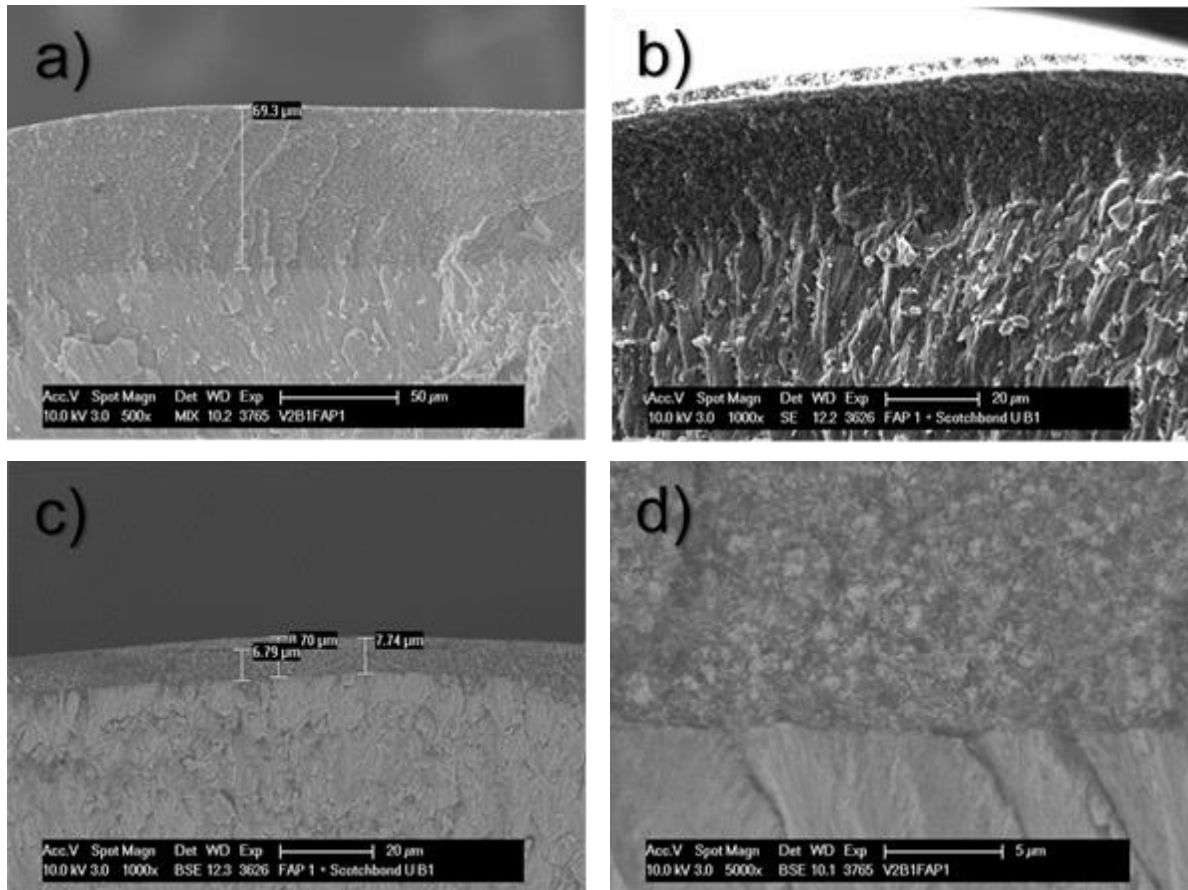


Abb. 4.65: REM BSE, SE, MIX Aufnahmen der Bruchpräparate a)-d): AAP aus FAP1 30 mg + Scotchbond Universal 30 mg, Schmelz konditioniert. a)-b) Die Aufnahmen zeigen einen spaltfreien Verbund der AAP zur Schmelzoberfläche. c) Teilweise werden nur geringe Schichtstärken der Auflagerungen erreicht (6,79 µm). d) Es liegt ein spaltfreier Verbund mit gering ausgeprägter Verzapfung vor. Originalvergrößerungen: 500fach (a), 1000fach (b, c), 5000fach (d).

Thermocycling

Die Übersichtsaufnahme auf der Abbildung 4.66 a) zeigt nach dem Thermocycling geringfügige Oberflächenveränderungen in Form feiner Risse. Unter 20.000facher Vergrößerung lassen sich keine Unterschiede zur unbearbeiteten AAP Oberfläche feststellen.

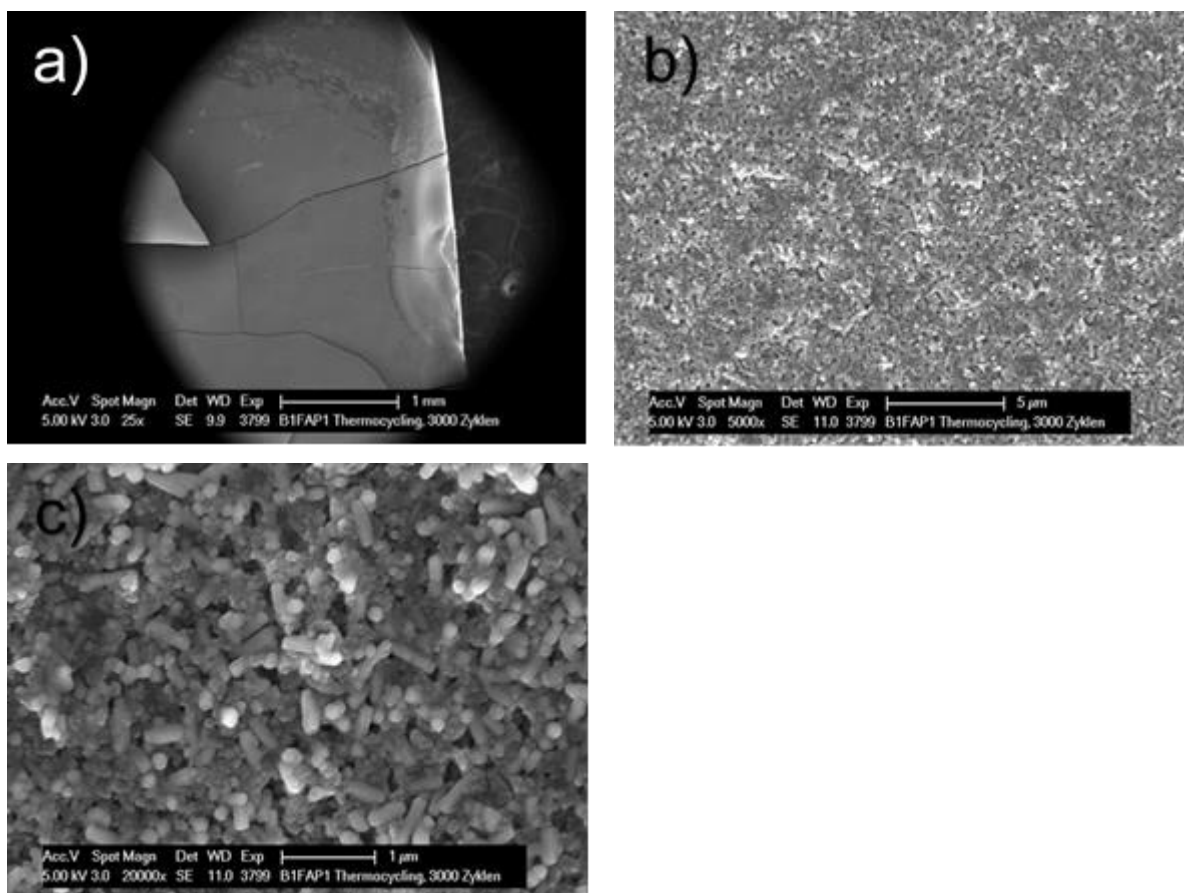


Abb. 4.66: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-c): AAP aus FAP1 30 mg + Scotchbond Universal 30 mg, Schmelz konditioniert, nach 3000 Zyklen Thermocycling. Die Oberflächen zeigen sich nach der künstlichen Alterung weitgehend unbeeinflusst. In der Übersichtsaufnahme ist eine glatte Oberfläche mit wenigen, feinen Rissen zu erkennen. Unter 20.000facher Vergrößerung sieht man homogen eingebundene FAP Partikel. Es ist kein Unterschied zur nativen AAP erkennbar. Originalvergrößerungen: 25fach (a), 5000fach (b), 20.000fach (c).

Die Aufnahmen der Bruchpräparate auf der Abbildung 4.67 zeigen einen von der künstlichen Alterung unbeeinflussten Verbundbereich zum Schmelz. Das Verzapfungsmuster der AAP scheint eher unregelmäßig mit einer teilweise tiefen Invasion von AAP Material in die Schmelzprismen.

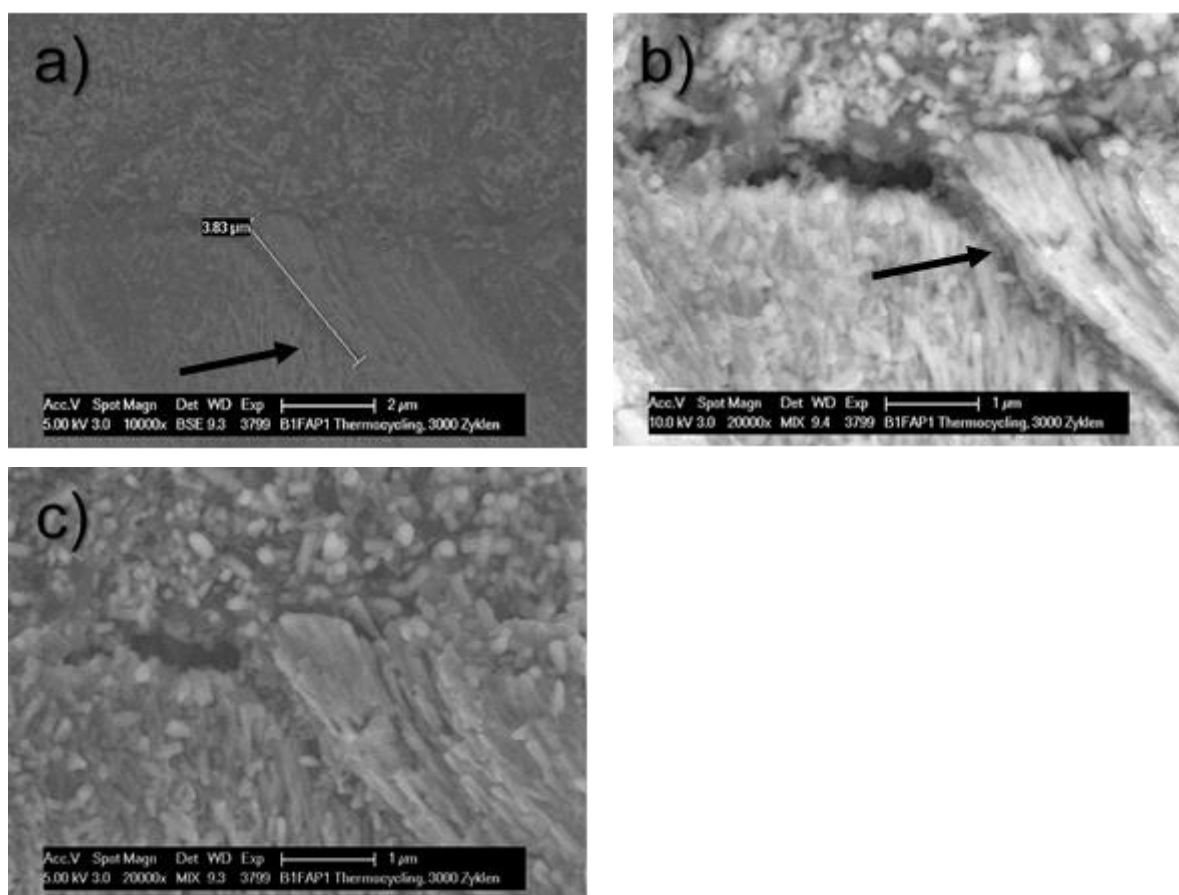
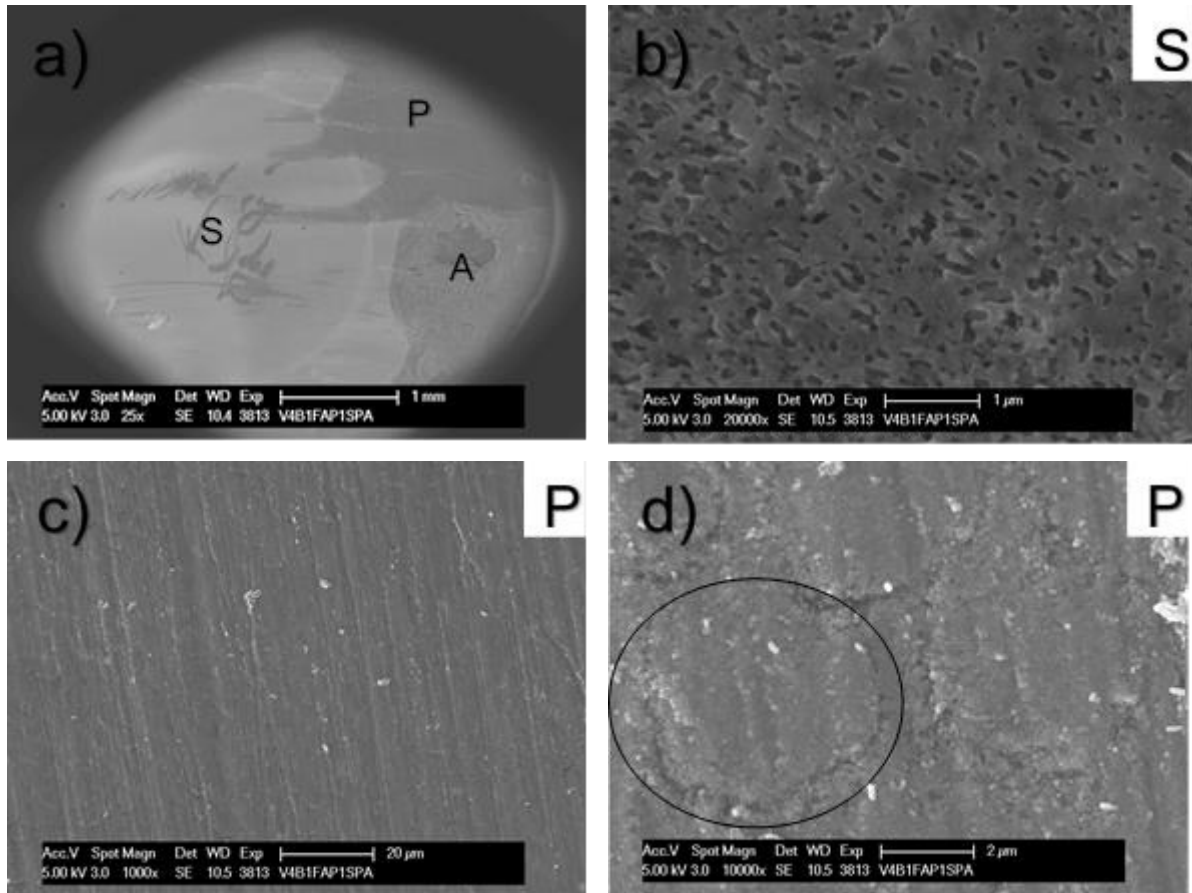


Abb. 4.67: REM BSE, MIX Aufnahmen der Bruchpräparate a)-c): AAP aus FAP1 30 mg + Scotchbond Universal 30 mg, Schmelz konditioniert, nach 3000 Zyklen Thermocycling. Der Verbund zwischen AAP und Schmelzoberfläche zeigt sich unbeeinflusst. Unter höheren Vergrößerungen zeigen sich stabile, tiefreichende Verzapfungen (Pfeil) (3,83 µm lang). Originalvergrößerungen: 10.000fach (a), 20.000fach (b, c).

Säure-Politur-Airscaling

Nach der Säuretoleranztestung unterscheiden sich die Oberflächenveränderungen der AAP Kombination aus FAP und Scotchbond Universal deutlich von der AAP Kombination aus FAP1 und Adhese Universal, was auf der Abbildung 4.68 erkennbar ist. In Verbindung mit Scotchbond Universal erweist sich die Matrix der AAP als sehr säurestabil, während eine deutliche Auslösung der Fluorapatitpartikel zu beobachten ist. Die Politur führt zu einer glatten, aber sehr dünnen AAP Oberfläche, unter welcher sich die Kristallstruktur des Zahnschmelzes erkennen lässt.

Das Airscaling hat nur einen geringen Einfluss auf die AAP Kombination aus FAP und Scotchbond Universal. Die Pastenoberfläche bleibt stabil, aber wirkt deutlich rauer. Die einzelnen FAP Partikel verbleiben sichtbar im Matrixverbund.



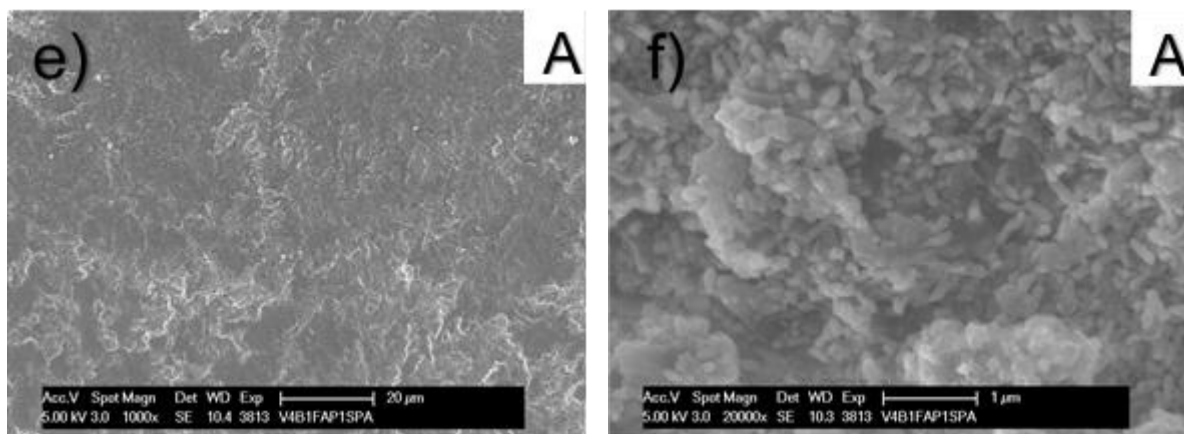


Abb. 4.68: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-f): AAP aus FAP1 30 mg + Scotchbond Universal 30 mg, Schmelz konditioniert, nach Säureätzung (S), Politur (P), Airscaling (A). b) Nach der Säureätzung bleibt eine stabile Matrix erhalten, während größere FAP Partikel sichtbar herausgelöst wurden und stäbchenförmige Hohlräume erkennen lassen. c)-d): Die Politur erzeugt eine glatte Oberfläche. Unter 10.000facher Vergrößerung ist unter der geglätteten AAP Oberfläche die Nanostruktur des Zahnschmelzes zu erahnen (Kreis). e)-f): Nach dem Airscaling zeigt sich eine raue, amorphe AAP Oberfläche mit erkennbaren FAP Partikeln. Originalvergrößerungen: 25fach (a), 1000fach (e, c), 10.000fach (d), 20.000fach (f, b).

Der Verbund der AAP Kombination zum Schmelz bleibt von den mechanischen Bearbeitungen der Pastenoberfläche unbeeinflusst, was auf der Abbildung 4.69 zu erkennen ist. Das Verzäpfungsmuster ist weiterhin mit geringer Ausprägung vorhanden.

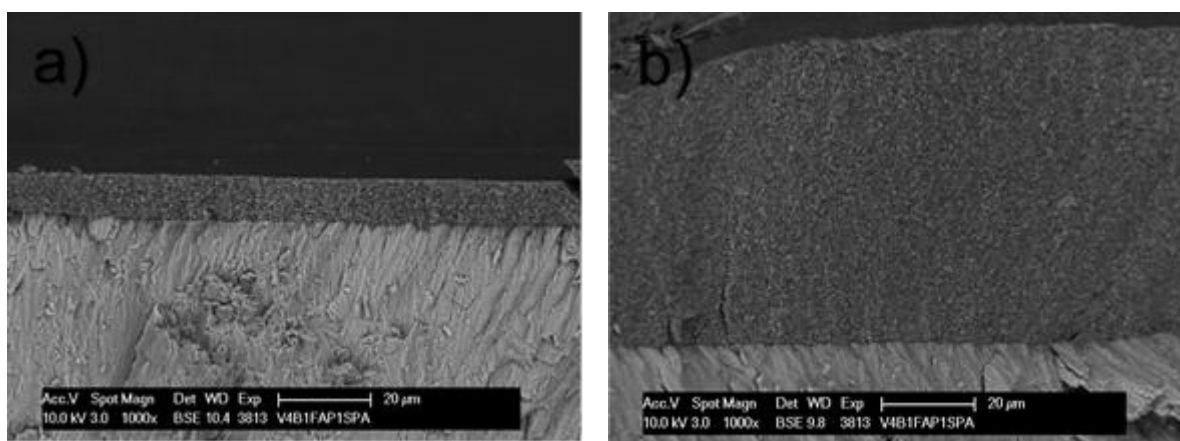


Abb. 4.69: REM BSE Aufnahmen der Bruchpräparate a)-b): AAP aus FAP1 30 mg + Scotchbond Universal 30 mg, Schmelz konditioniert, nach Säureätzung (S), Politur (P), Airscaling (A). Nach der mechanischen Oberflächenbearbeitung stellt sich der Verbund der AAP zur Schmelzoberfläche stabil und spaltfrei dar. Originalvergrößerungen: 1000fach (a, b).

FAP1 + Optibond eXTRa*Oberfläche*

Die AAP Kombination aus FAP und Optibond eXTRa zeigt auf der Abbildung 4.70 eine sehr glatte, homogene Oberfläche. Unter höherer Vergrößerung werden stäbchenförmige Fluorapatitpartikel sichtbar.

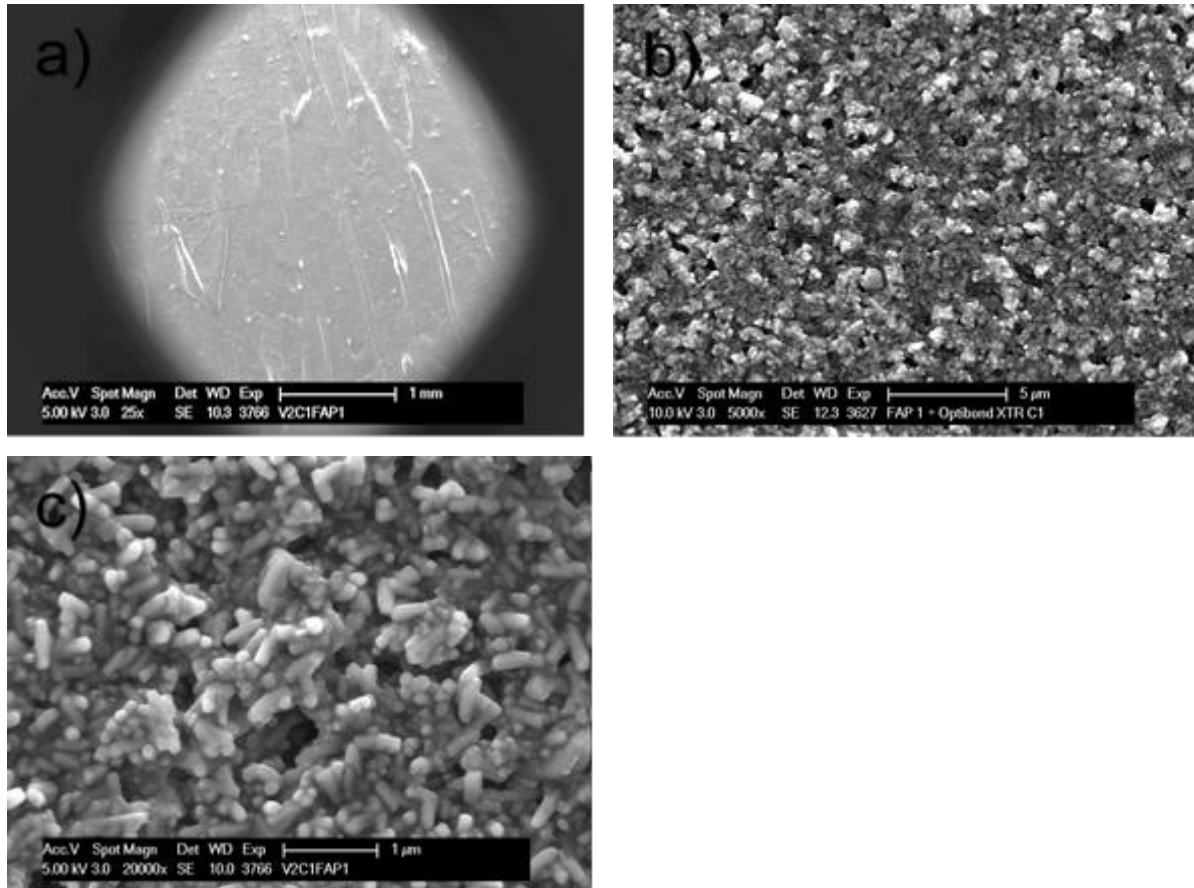


Abb. 4.70: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-c): AAP aus FAP1 30 mg + Optibond eXTRa 30 mg, Schmelz konditioniert. a) Die Übersichtsaufnahme zeigt eine besonders glatte AAP Oberfläche, b)-c) Unter höheren Vergrößerungen erkennt man eine homogene AAP Matrix mit stäbchenförmigen Fluorapatitpartikeln. Originalvergrößerungen: 25fach (a), 5000fach (b), 20.000fach (c).

Bruch

Die Aufnahmen der Bruchpräparate auf der Abbildung 4.71 zeigen mikroskopisch sichtbare, homogene Auflagerungen mit einem spaltfreien Verbund zum Zahnschmelz. Unter höherer Vergrößerung zeigt sich eine gering ausgeprägte Verzäpfung.

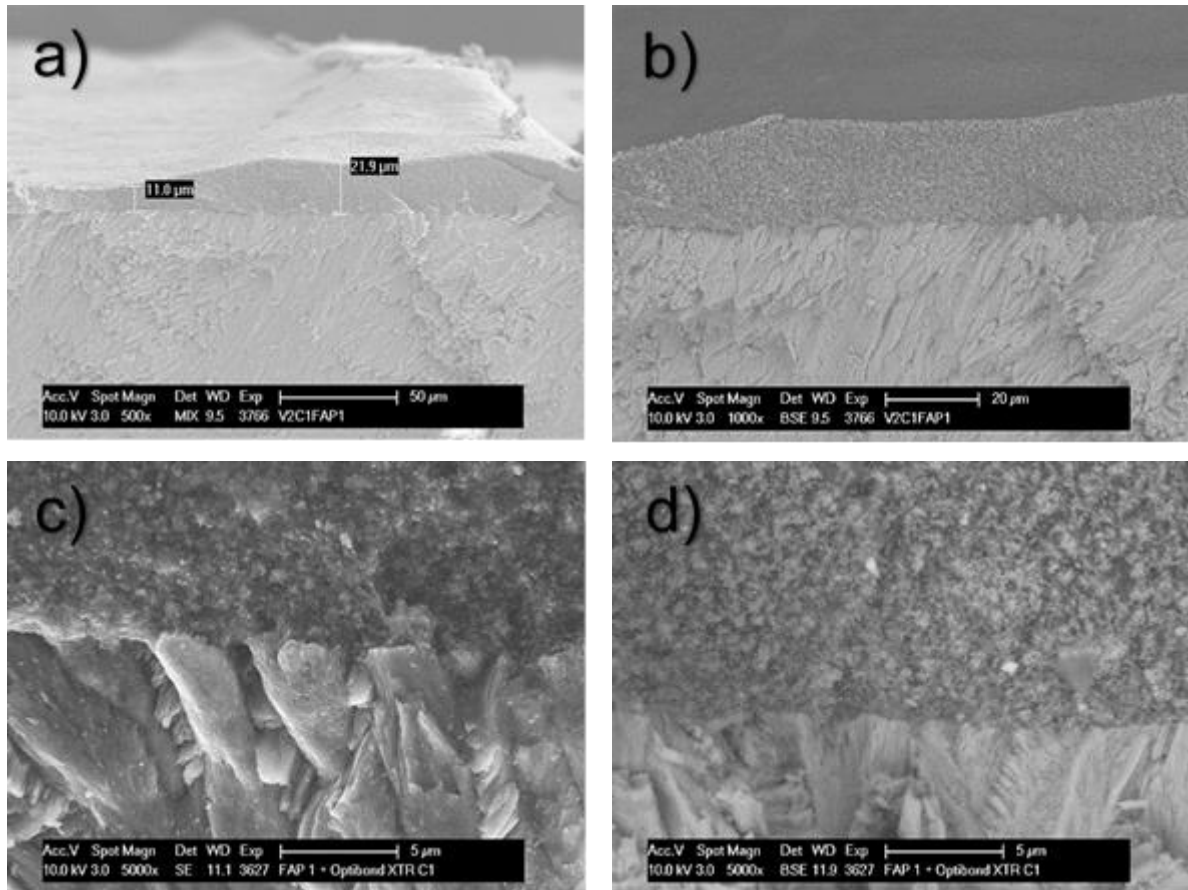


Abb. 4.71: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-d): AAP aus FAP1 30 mg + Optibond eXTRa 30 mg, Schmelz konditioniert. Es sind homogene AAP Auflagerungen unterschiedlicher Schichtstärke erkennbar (11 μm – 21,9 μm). Es zeigt sich ein spaltfreier Verbund zur Schmelzstruktur mit einer gering ausgeprägten Verzäpfung. Originalvergrößerungen: 500fach (a), 1000fach (b), 5000fach (c, d).

Thermocycling

Nach 3000 Zyklen Thermocycling stellt sich auf der Abbildung 4.72 eine rissige, aber glatte Oberfläche dar, die unter höherer Vergrößerung keinen Unterschied zur unbehandelten Pastenoberfläche zeigt.

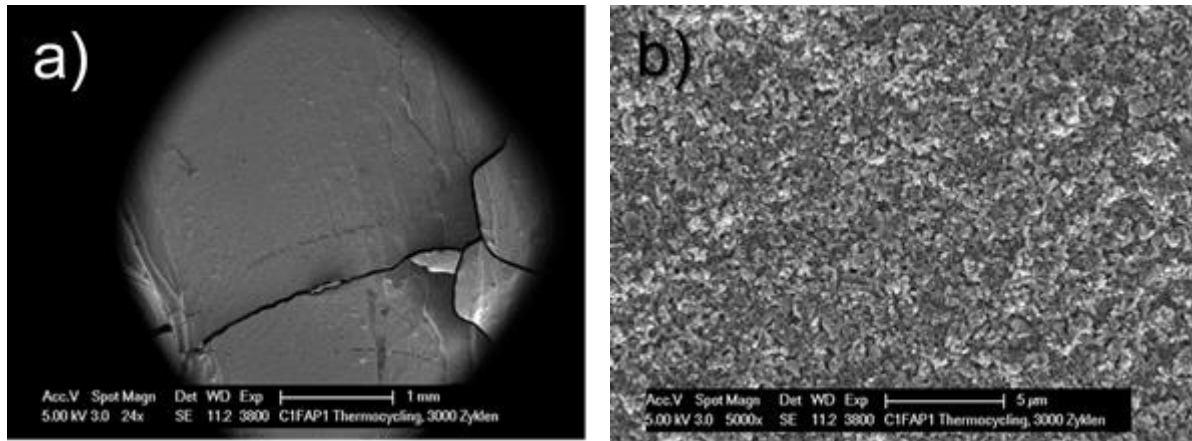
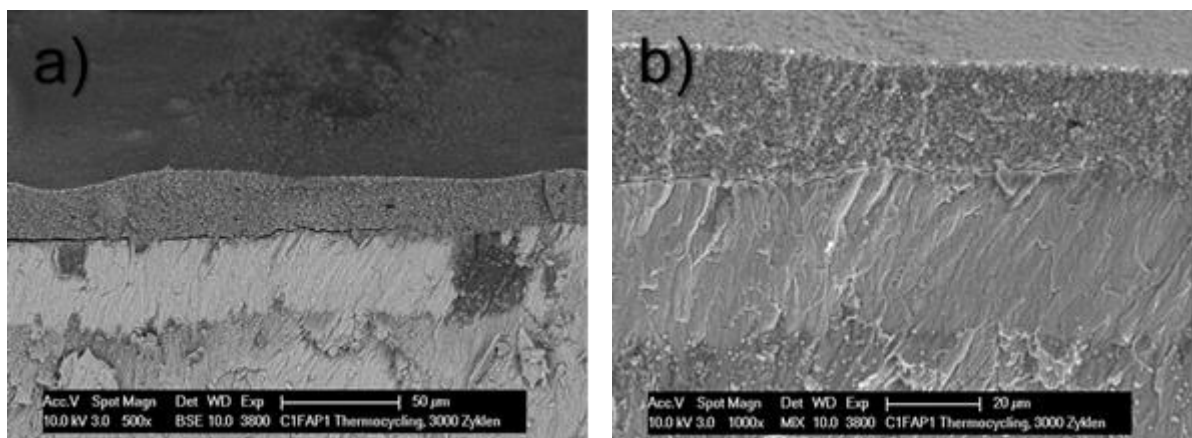


Abb. 4.72: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-b): AAP aus FAP1 30 mg + Optibond eXTRa 30 mg, Schmelz konditioniert, nach 3000 Zyklen Thermocycling. a) Die Übersichtsaufnahme zeigt eine glatte, aber gerissene AAP Oberfläche. b) Unter 5000facher Vergrößerung erkennt man eine stabile AAP Masse mit homogen eingebundenen FAP Partikeln. Originalvergrößerungen: 24fach (a), 5000fach (b).

Die Aufnahmen der Bruchpräparate auf der Abbildung 4.73 zeigen stabile Verbundzonen mit einer tiefen Verzapfung, welche über den gesamten Bruchkörperverlauf vorliegt. Die erkennbaren Auflagerungen scheinen homogen und gleichmäßig hoch. Das Risswachstum der Oberflächen ist auch auf den Aufnahmen der Bruchpräparate erkennbar. Die Bruchspalten verlaufen vertikal sowohl durch den Pasten- als auch durch den Schmelzanteil und horizontal oberhalb des Verbundbereiches durch die AAP.



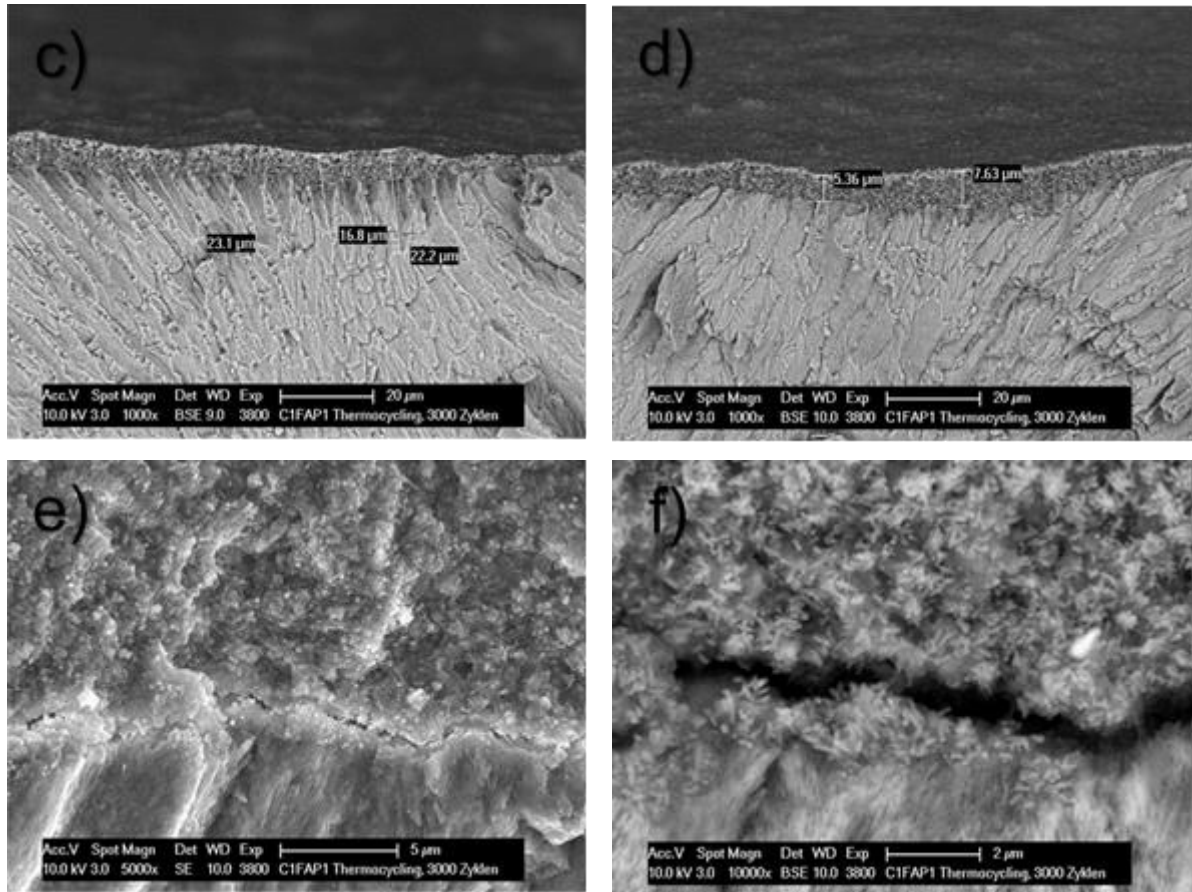
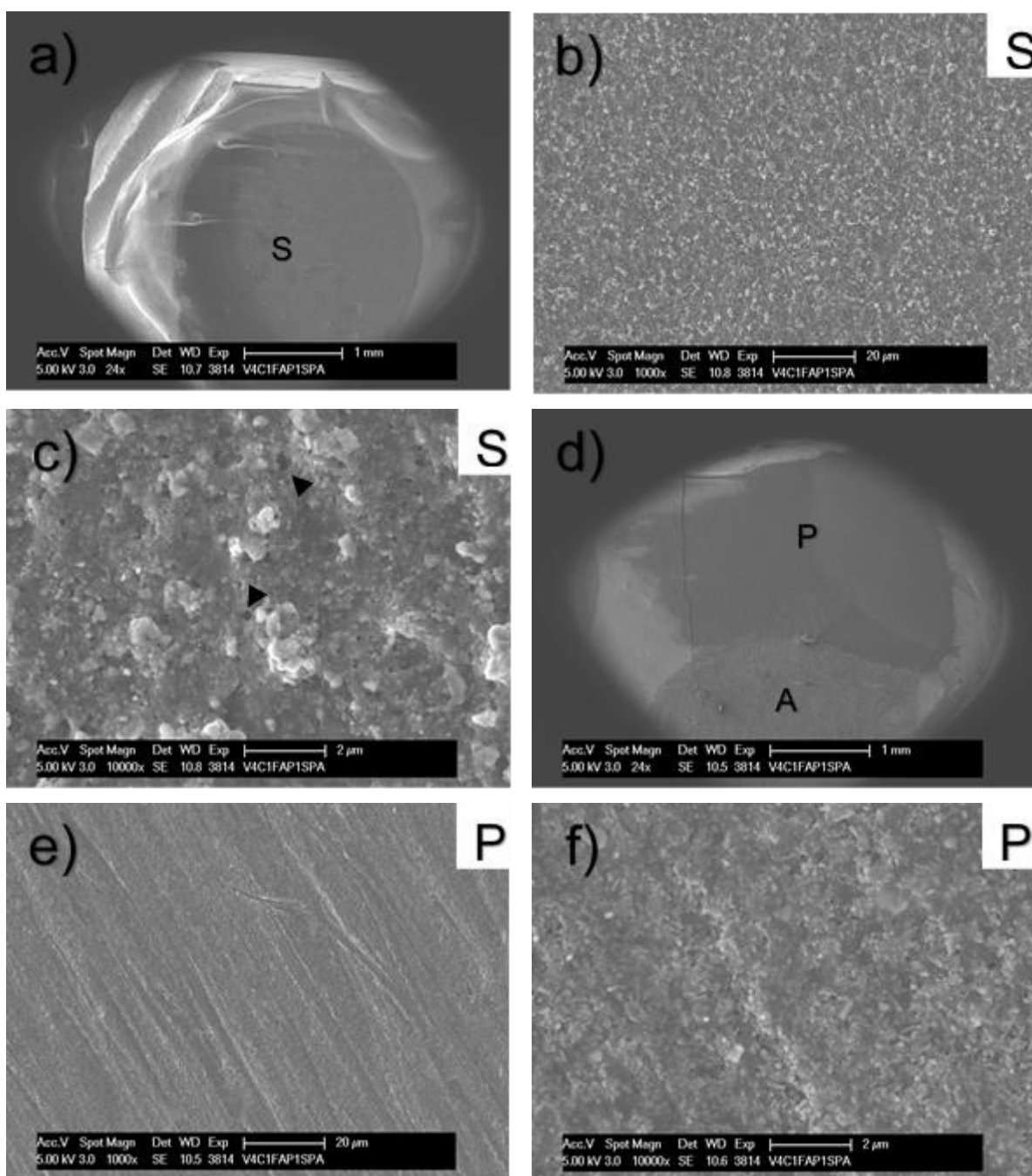


Abb. 4.73: REM SE, BSE Aufnahmen der Bruchpräparate a)-f): AAP aus FAP1 30 mg + Optibond eXTRa 30 mg, Schmelz konditioniert, nach 3000 Zyklen Thermocycling. Der Verbund der AAP Auflagerungen zur Schmelzoberfläche präsentiert sich spaltfrei mit einem regelmäßigen Verzapfungsmuster. c) Die AAP Zapfen zeigen sich teilweise tief in den Zahnschmelz penetriert (16,8 -23,1 μm lang). e)-f): Im Verbundbereich ist ein Bruchspalt in der AAP Masse erkennbar. Originalvergrößerungen: 500fach (a), 1000fach (b, c, d), 5000fach (e), 10.000fach (f).

Säure-Politur-Airscaling

Die Adhäsivapatitpaste aus FAP1 und Optibond eXTRa zeigt nach allen Oberflächenbehandlungsmaßnahmen die stabilsten Ergebnisse. Es lässt sich auf der Abbildung 4.74 ein geringer Säureeinfluss erkennen. Einzelne Fluorapatitpartikel scheinen aus der Pastenmatrix herausgelöst. Die Politur führt zu einer glatten AAP Oberfläche mit erkennbaren, stäbchenförmigen FAP Partikeln. Nach der Bearbeitung mittels Airscaler wirkt die Oberfläche der AAP auf dem Prüfkörper zwar rauer, jedoch homogen und dicht. Es lassen sich keine Hohlräume innerhalb der Matrix erkennen. Die FAP Partikel sind weiterhin stabil in der AAP eingebunden.



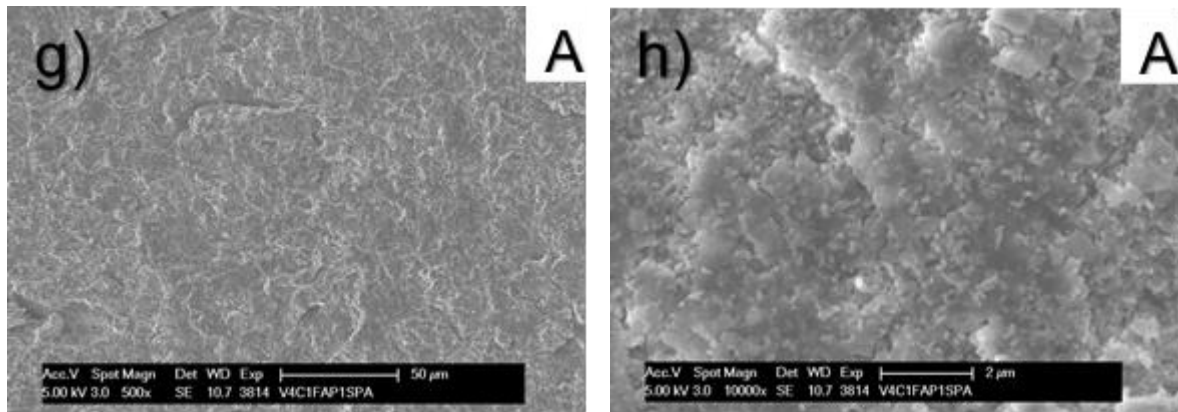


Abb. 4.74: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-h): AAP aus FAP1 30 mg + Optibond eXTRa 30 mg, Schmelz konditioniert, nach Säureätzung (S), Politur (P), Airscaling (A). a)-c) Die AAP bleibt von der Säureätzung weitgehend unbeeinflusst. Es sind vereinzelte Mikroporen zu erkennen (Pfeilspitzen). d)-f) Nach der Politur ist eine geglättete Oberfläche zu erkennen. Unter 10.000facher Vergrößerung wird dichtes AAP Material sichtbar. g)-h) Das Airscaling erzeugt eine raue Oberfläche. Trotz der mechanischen Bearbeitung verbleibt eine stabile AAP Masse. Originalvergrößerungen: 24fach (a, d), 500fach (g), 1000fach (b, e), 10.000fach (c, f, h).

Nach den mechanischen Oberflächenbearbeitungen sind weiterhin sichtbare AAP Auflagerungen zu erkennen. Der Verbund der AAP zum Zahnschmelz zeigt sich auf der Abbildung 4.75 unbeeinflusst.

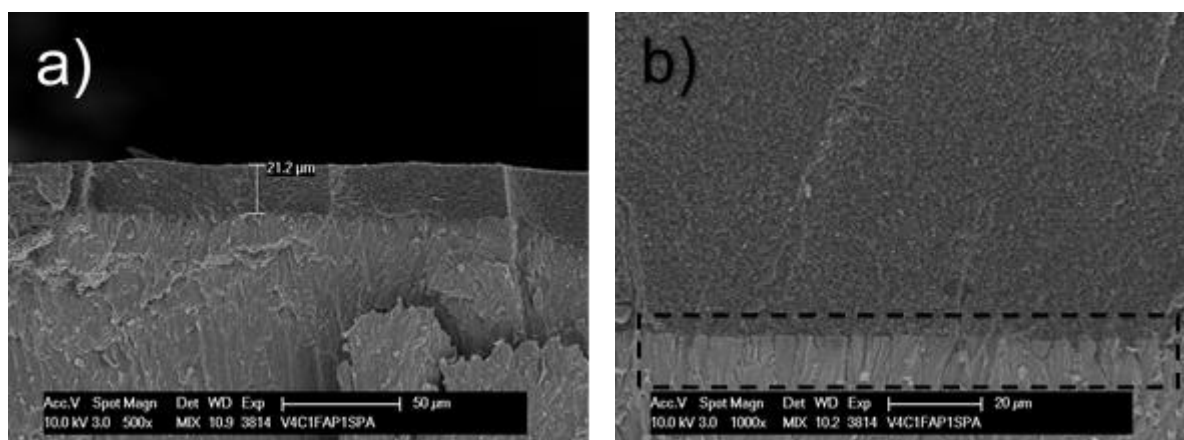


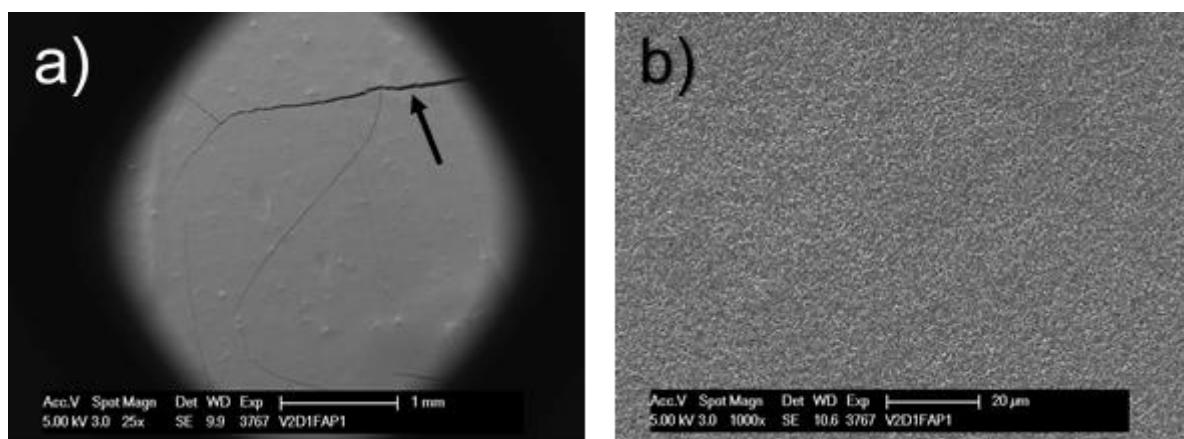
Abb. 4.75: REM MIX Aufnahmen der Bruchpräparate a)-b): AAP aus FAP1 30 mg + Optibond eXTRa 30 mg, Schmelz konditioniert, nach Säureätzung (S), Politur (P), Aircaling (A). Auch nach der Oberflächenbearbeitung sind homogene AAP Auflagerungen mit gleichmäßiger Schichtstärke (21,2 µm) und stabilem Verbund zur Schmelzoberfläche mit gering ausgeprägtem Verzäpfungsmuster (Kasten, gestrichelt) zu erkennen. Originalvergrößerungen: 500fach (a), 1000fach (b).

FAP1 + Clearfil Universal Bond Quick

Oberfläche

Die Oberfläche der AAP Kombination aus FAP 1 und Clearfil Universal Bond Quick zeigt auf der Abbildung 4.76 eine besonders glatte Pastenoberfläche mit wenigen Rissen.

Unter höherer Vergrößerung erkennt man eine dicht, homogene Adhäsivapatitpaste mit stäbchenförmigen FAP Partikeln.



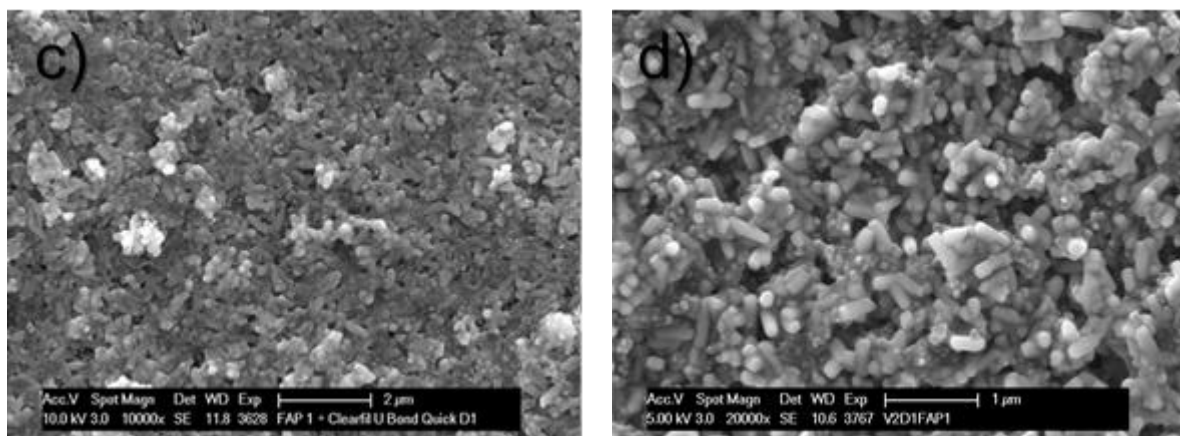
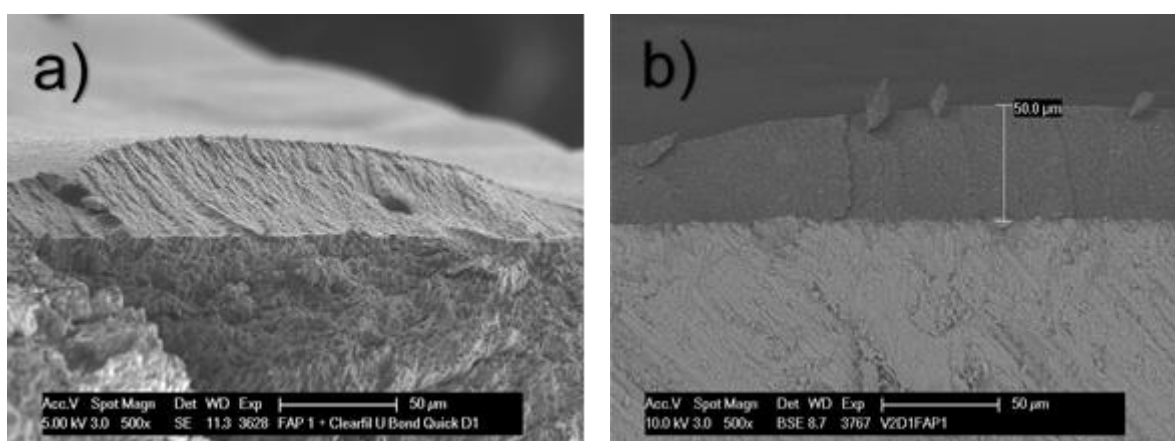


Abb. 4.76: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-d): AAP aus FAP1 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, Schmelz konditioniert. a) Die Übersichtsaufnahme zeigt eine glatte AAP Oberfläche mit einem horizontal verlaufendem Riss (Pfeil). b)-d) Unter höheren Vergrößerungen erkennt man eine dichte, homogene AAP Matrix mit stäbchenförmigen Nano-Fluorapatitpartikeln. Originalvergrößerungen: 25fach (a), 1000fach (b), 10.000fach (c), 20.000fach (d).

Bruch

Auf den Aufnahmen der Bruchpräparate auf der Abbildung 4.77 sind die AAP Auflagerungen nur durch BSE Kontrast eindeutig von der humanen Schmelzsubstanz zu unterscheiden. Es zeigen sich homogene, gleichmäßig hohe Schichten und ein spaltfreier Verbundbereich zum Zahnschmelz mit einem eher zart ausgeprägten, zapfenartigen Verankerungsmuster.



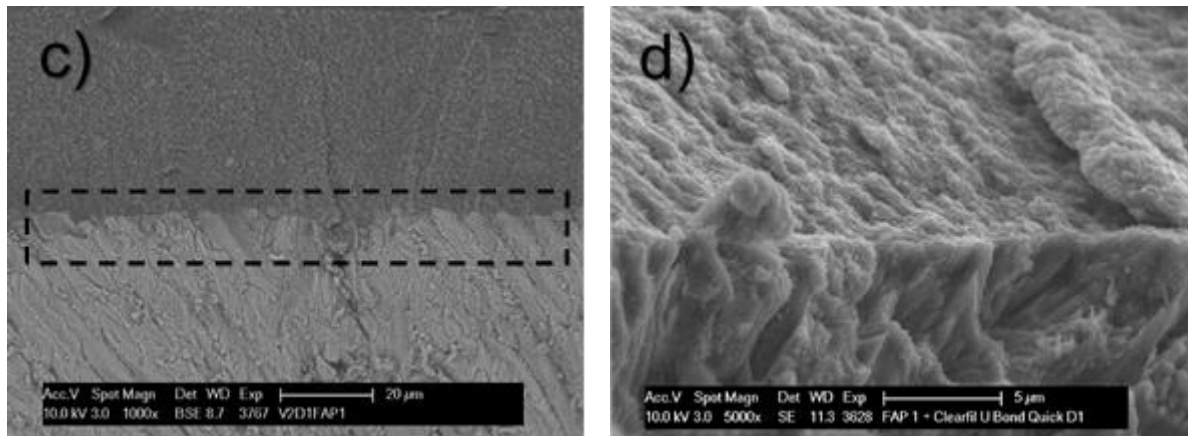


Abb. 4.77: REM BSE, SE Aufnahmen der Bruchpräparate a)-d): AAP aus FAP1 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, Schmelz konditioniert. a)-b) Anhand der SE Aufnahmen lässt sich eine hohe Ähnlichkeit der AAP zum Zahnschmelz feststellen. c)-d) Die BSE Aufnahmen zeigen schichtstarke Auflagerungen (50 µm), die über feine Verankerungszapfen einen spaltfreien Verbund zum Zahnschmelz herstellen (Kasten, gestrichelt). Originalvergrößerungen: 500fach (a, b) , 1000fach (c), 5000fach (d).

Thermocycling

Nach dem Thermocycling sind bezüglich der Oberflächenmorphologie der AAP auf der Abbildung 4.78 geringfügige Veränderungen sichtbar. In der Übersichtsaufnahme ist die Pastenoberfläche sehr glatt und weist feine Risse auf. Unter 10.000facher Vergrößerung zeigt sich eine stabile, dichte Matrix mit homogen eingebundenen Fluorapatitpartikeln.

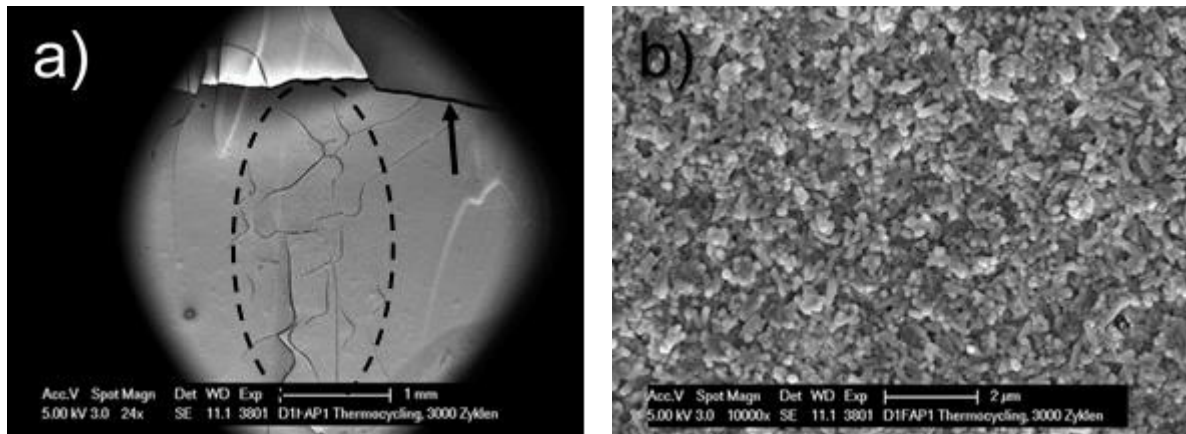
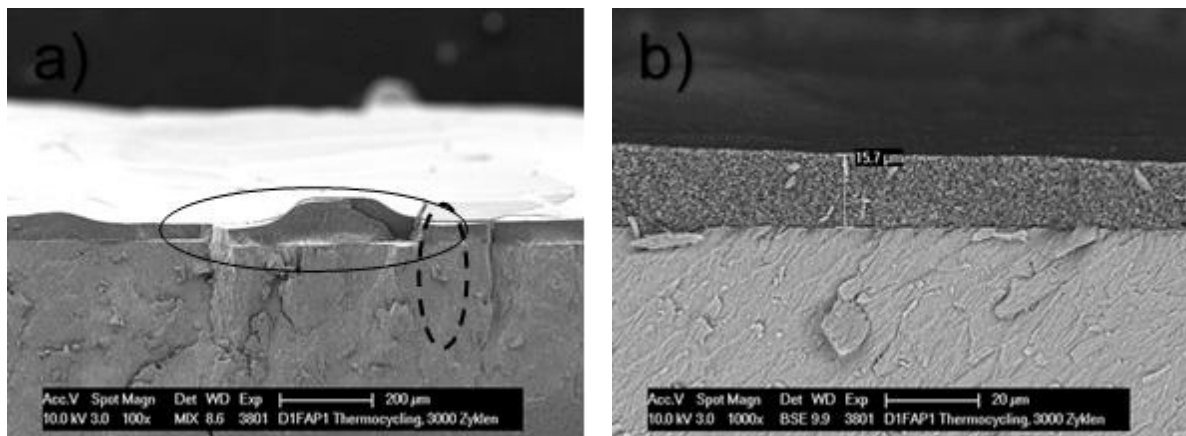


Abb. 4.78: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-b): AAP aus FAP1 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, Schmelz konditioniert, nach 3000 Zyklen Thermocycling. a) In der Übersichtsaufnahme erkennt man eine weiterhin glatte Oberfläche mit vermehrten, feinen Rissen (gestrichelt). Zudem ist ein horizontaler Spalt zu erkennen (Pfeil). b) Unter 10.000facher Vergrößerung lässt sich keine Beeinflussung der Oberfläche feststellen. Es zeigt sich eine homogene, dichte AAP Masse. Originalvergrößerungen: 24fach (a), 10.000fach (b).

Die Aufnahmen der Bruchpräparate nach dem Thermocycling zeigen auf der Abbildung 4.79 a) kohäsive Risse, die durch die AAP und teilweise auch durch den Zahnschmelz verlaufen. Die AAP Auflagerungen bleiben durch das Thermocycling unbeeinflusst und sind homogen. Auch die Verbundzone hält einer künstlichen Alterung für 3000 Zyklen stand. Es ist eine regelmäßige Verzapfung der AAP im Zahnschmelz auf der Abbildung 4.79 zu erkennen.



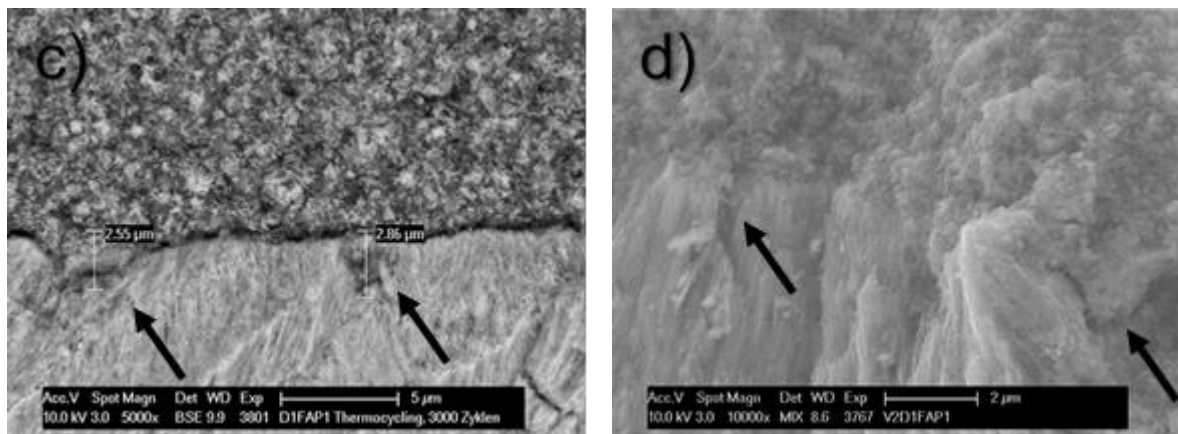


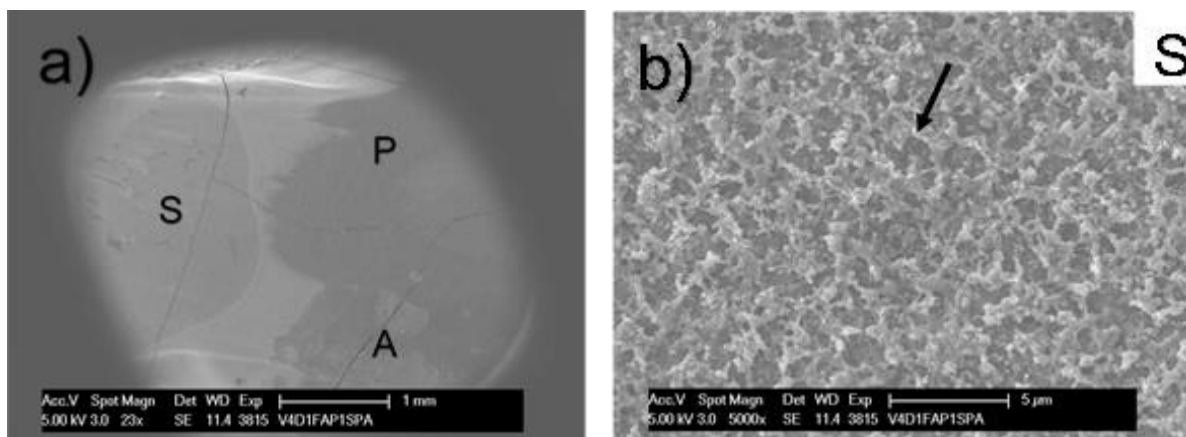
Abb. 4.79: REM BSE, MIX Aufnahmen der Bruchpräparate a)-d): AAP aus FAP1 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, Schmelz konditioniert, nach 3000 Zyklen Thermocycling. a) Unter geringer Vergrößerung lässt sich bereits ein stabiler, spaltfreier Verbund der AAP zur Zahnoberfläche feststellen. Jedoch sind vertikale und horizontale Bruchspalten zu erkennen sowie kohäsive Risse (Kreis, gestrichelt) innerhalb der Paste und des Zahnschmelzes zu erkennen. Es wird auch ein Materialverlust im Verbundbereich sichtbar (Kreis). b) Die AAP Auflagerungen stellen sich homogen und gleichmäßig hoch dar (15,7 µm). Weiterhin sind Verzapfungsformen in der Verbundzone erkennbar. Diese erreichen eine Tiefe von bis zu 2,86 µm (Pfeile). Anhand der MIX Aufnahme ist das Verzapfungsmuster nur schwierig zu erkennen (Pfeile). Originalvergrößerungen: 100fach (a), 1000fach (b), 5000fach (c), 10.000fach (d).

Säure-Politur-Airscaling

Nach der Säuretoleranztestung sind eine partielle Auflösung der Matrix sowie eine Herauslösung von Fluorapatitpartikeln festzustellen. Es zeigen sich auf der Abbildung 4.80 größere Hohlräume, die über erhaltenes Matrixgewebe miteinander verbunden sind.

Die Politur schafft eine besonders glatte Oberfläche, auf der noch restliche AAP Partikel zu erkennen sind.

Die Schallbearbeitung führt zu einer heterogenen, rauen Oberfläche, jedoch zu keiner Ablösung der AAP.



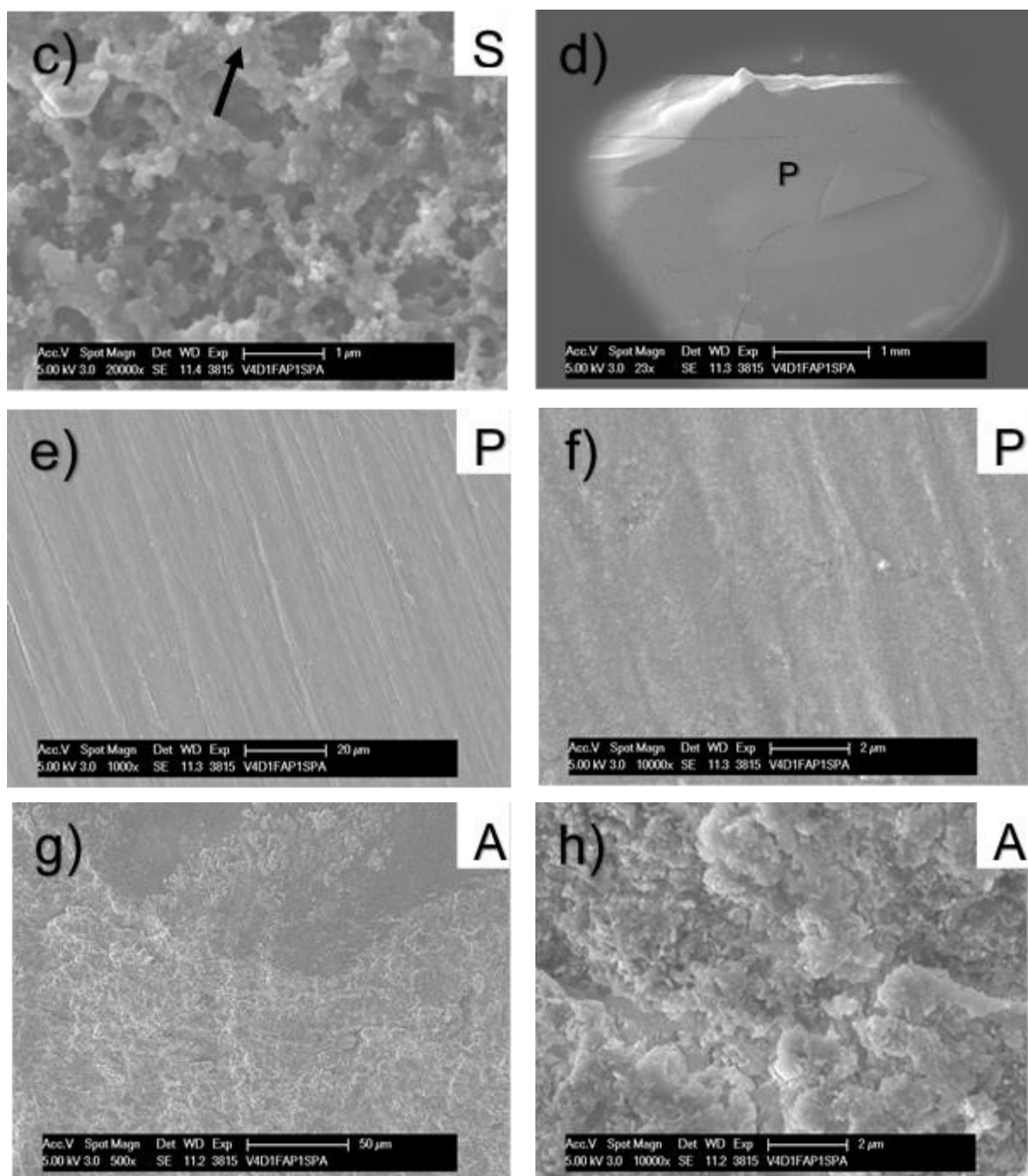


Abb. 4.80: REM SE-Oberflächenaufnahmen a)-h): AAP aus FAP1 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, Schmelz konditioniert. Nach Säureätzung (S), Politur (P), Airscaling (A). b)-c) Geringe Vergrößerungen lassen bereites eine Oberflächenveränderung erkennen. Die Matrix ist partiell aufgelöst (Pfeile). Es sind nur noch wenig stäbchenförmige FAP1 Partikel zu sehen. d)-f) Nach der Politur ist eine geglättete Oberfläche zu erkennen, die weniger AAP Material erkennen lässt. g)-h) Das Airscaling führt zu einer rauen, heterogenen Oberfläche. Unter 10.000facher Vergrößerung sind amorphe AAP Präzipitate zu erkennen. Es lassen sich keine einzelnen FAP1 Partikel differenzieren. Originalvergrößerungen: 23fach (a, d), 500fach (g), 1000fach (e), 5000fach (b), 10.000fach (f, h), 20.000fach (c).

Die Aufnahmen der Bruchpräparate auf der Abbildung 4.81 zeigen keine Beeinflussung des Verbundbereiches durch die Oberflächenbearbeitungen. Die AAP bilden ein stabiles Verzäpfungsmuster im Zahnschmelz aus. In einigen Prüfkörperabschnitten werden innerhalb der AAP amorphe Präzipitate sichtbar, die am Ehesten auf, beim Bruchvorgang entstandene, Artefakte zurückzuführen sind.

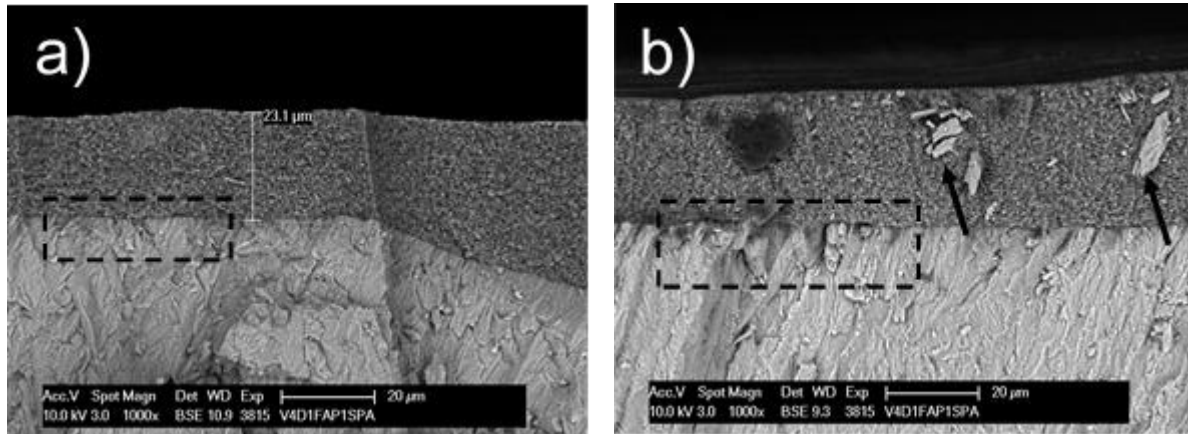


Abb. 4.81: REM BSE Aufnahmen der Bruchpräparate a)-b): AAP aus FAP1 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, Schmelz konditioniert, nach Säure (S), Politur (P), Airscaling (A). Nach der Oberflächenbearbeitung sind gleichmäßige (23,1 µm) AAP Auflagerungen zu erkennen. Es liegt weiterhin ein spaltfreier Verbund mit einem gering ausgeprägten Verzäpfungsmuster (Kasten, gestrichelt) vor. In einzelnen Prüfkörperbereichen fallen amorphe Präzipitate auf (Pfeile), welche am Ehesten auf Bruchartefakte zurückzuführen sind. Originalvergrößerungen: 1000fach (a, b).

Nach 20 s Politur und Säureätzung der Oberflächen ist kein AAP Material mehr zu erkennen. Die Abbildung 4.82 zeigt eine Aufnahme der nativen Schmelzstruktur.

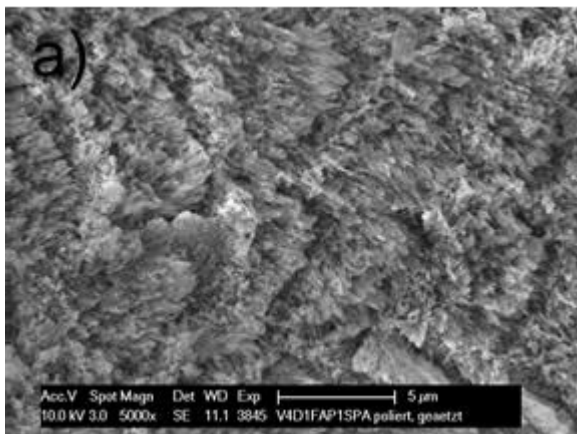


Abb. 4.82: REM SE Oberflächenaufnahme a): AAP aus FAP1 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, Schmelz konditioniert, nach 20 s Politur + Säureätzung. Es ist kein AAP Material zu erkennen. Die Aufnahme zeigt die Nanostrukturen des konditionierten Zahnschmelzes. Originalvergrößerung: 5000fach (a).

Die gebrochenen Prüfkörper wurden nach einer ersten rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung an den Bruchflächen poliert und ein Säuretoleranztest durchgeführt. Auf der Abbildung 4.83 zeigt sich eine weitgehende Säuretoleranz der AAP Auflagerungen bei spaltfreiem Verbund zum Zahnschmelz. Im Verbundbereich ist ein unvollständig aufgelöstes Verzäpfungsmuster zu erkennen.

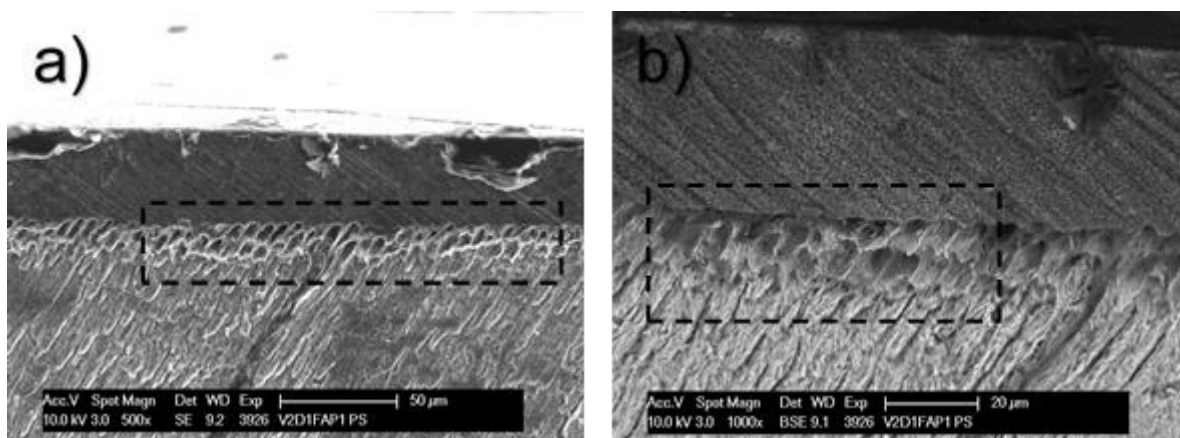


Abb. 4.83: REM SE, BSE Aufnahmen der Bruchpräparate a)-b): FAP1 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, konditioniert, nach erneuter Politur der Bruchflächen + Säureätzung. Es ist ein spaltfreier Verbund der AAP zur Schmelzoberfläche erkennbar. Innerhalb der Verbundzone sieht man ein unvollständig aufgelöstes Verzäpfungsmuster (Kasten, gestrichelt). Originalvergrößerungen: 500fach, 1000fach

Zusammenfassung Versuchsreihe 3

Die Prüfkörper aus der Versuchsreihe mit Fluorapatit zeigen auf den Bruchaufnahmen unterschiedlich hohe (von 989 nm – 69 µm) Auflagerungen – auf den einzelnen Prüfkörpern werden jedoch gleichmäßig hohe Schichten beobachtet. Mittels SE Detektor ist eine Unterscheidung von AAP und Zahnschmelz möglich. Die erzeugten Pasten scheinen besonders homogen und weisen keine Lufteinschlüsse auf. Die Pastenoberflächen mit den AAPs aus FAP wirken glatter als die der AAP Kombinationen aus den vorherigen Versuchsreihen – in der Matrix sind die stäbchenförmigen FAP Partikel auffallend dicht und gleichmäßig eingebunden. Alle AAP Kombinationen mit FAP und den Adhäsivsystemen zeigen einen spaltfreien Verbund zum geätzten Zahnschmelz und ein regelmäßiges Verzapfungsmuster, welches sich besser im BSE Modus darstellen lässt. In Bezug auf die einzelnen Adhäsive zeigen sich erste Unterschiede im Verzapfungsmuster: Adhese Universal und Clearfil Universal Bond Quick scheinen eine eher tiefere und schmalere Penetration zu zeigen, wohingegen die Zapfen bei Scotchbond Universal und Optibond eXTRa kürzer und breiter wirken. Nach künstlichen Alterungsprozessen erweisen sich sowohl die Pastenoberflächen als auch der Verbund der AAP zum Zahnschmelz als besonders stabil. Die mikromechanische Verankerung in Form eines Zapfenmusters ist auch nach 3000 Zyklen Thermocycling bei allen Prüfkörpern zu erkennen.

Alle Kombinationen aus FAP und den Adhäsivsystemen erweisen sich als säuretolerant, polierfähig und widerstandsfähig gegenüber Schallbearbeitung. Das Verbundverhalten der Pasten bleibt von den mechanischen Oberflächenbearbeitungen unbeeinflusst. Nach der Säuretoleranztestung lassen sich bezüglich der Oberflächenmorphologie Unterschiede zwischen den jeweiligen AAP Kombinationen feststellen. Während die Kombination aus FAP 1 und Optibond eXTRa die geringsten Veränderungen nach der Säureätzung zeigt, sind bei den Kombinationen aus FAP 1 und Adhese Universal sowie FAP 1 und Clearfil Universal Bond Quick eine unvollständige Auflösung der Matrixstruktur zu erkennen. Dagegen ist auf der angeätzten Oberfläche der AAP aus FAP 1 und Scotchbond Universal eine Herauslösung der stäbchenförmigen FAP Partikel zu sehen.

4.3 Versuchsteil 2: Adhäsivapatitpasten auf Dentinprüfkörpern

4.3.1 Versuchsreihe 1: Adhäsivapatitpasten mit Kalident und HAP 1

Kalident + Adhese Universal

Oberfläche

Die Oberflächenaufnahmen auf der Abbildung 4.85 zeigen bei der AAP aus Kalident first und Adhese Universal dichte, homogene Auflagerungen mit wenigen Luftteinschlüssen. Teilweise lassen sich amorphe, ungleich große Nanopartikel an der Oberfläche nachweisen.

Lediglich beim Präparat Optibond eXTRa zeigt sich in der Übersicht eine rauere Oberfläche, die den Prüfkörper nur unvollständig zu bedecken scheint.

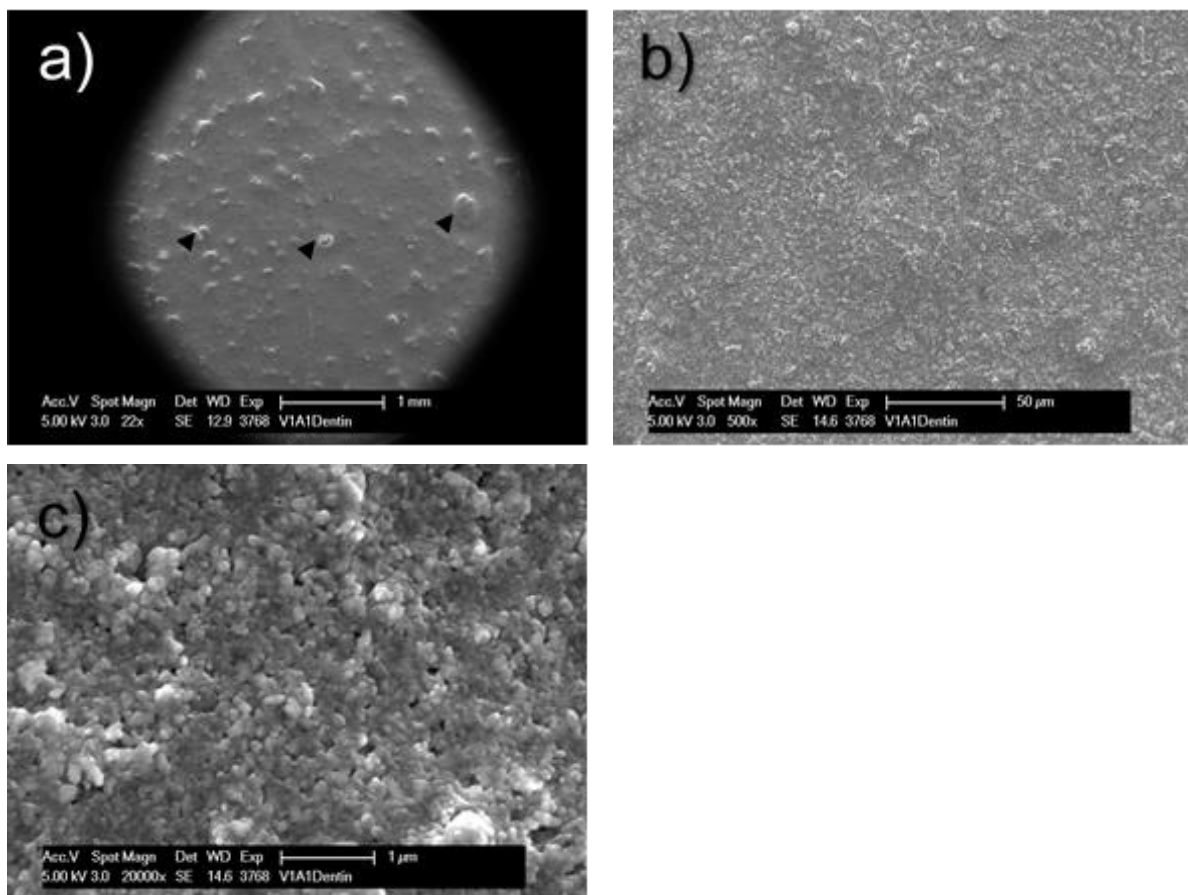
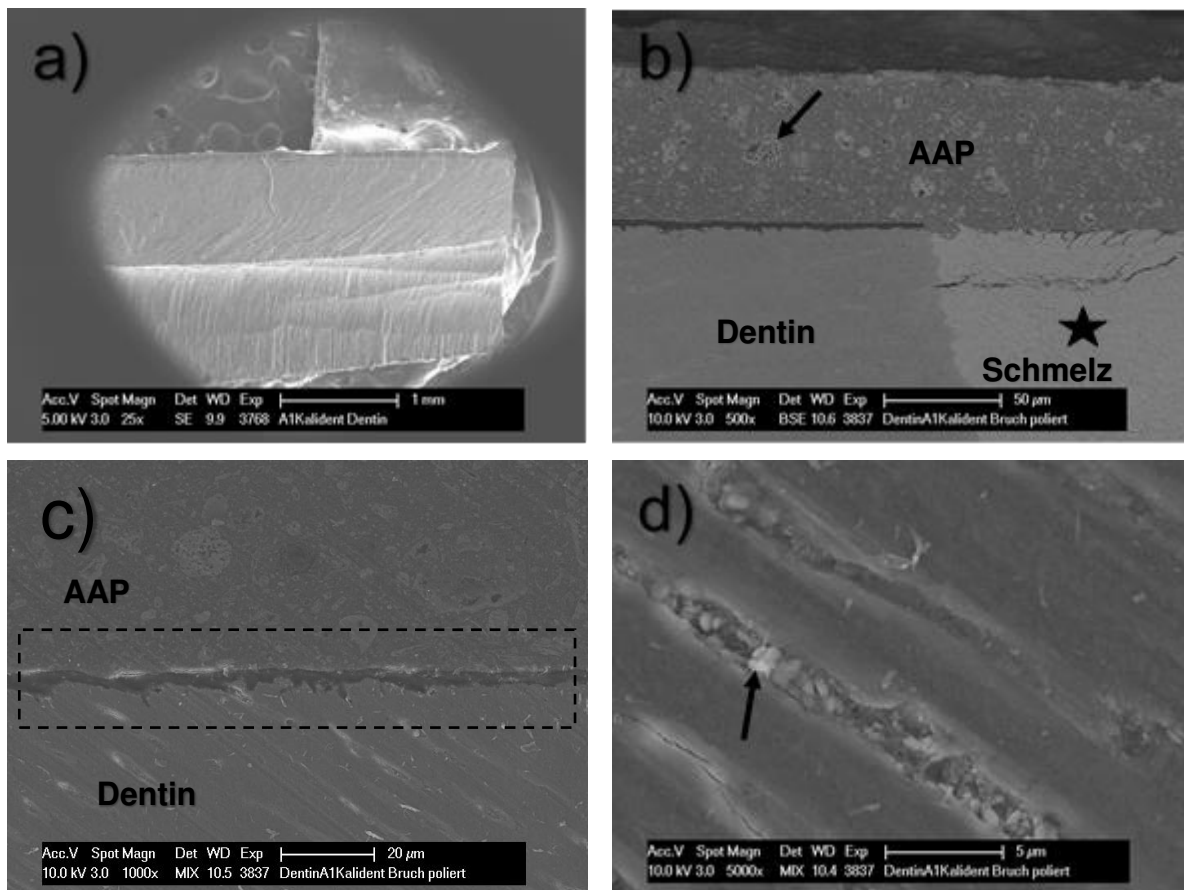


Abb. 4.84: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-c): AAP aus Kalident 30 mg + Adhese Universal 30 mg, Dentin konditioniert. Die AAP Oberfläche scheint bereits in der Übersichtsaufnahme sehr homogen zu sein. Auf der Paste sind größere, amorphe Partikel erkennbar (Pfeilspitzen). Unter 20.000facher Vergrößerung ist eine dichte, homogene AAP Oberfläche zu sehen. Originalvergrößerungen: 22fach (a), 500fach (b), 20.000fach (c).

Bruch

Die Bruchaufnahmen der Abbildung 4.85 zeigen deutliche AAP Auflagerungen von gleichmäßiger Schichtstärke. Im Bereich der Verbundzone sind in höherer Vergrößerung Kollagenfibrillen zu erkennen, die vom Dentin ausgehend in die Apatitpaste hineinstrahlen. Mittels BSE Detektion ist eindeutig Pastenmaterial im Verbundbereich nachzuweisen. Zwischen Dentin und AAP stellt sich eine weniger kontrastreiche Zone dar, die ein deutliches Verzafungsmuster erkennen lässt, welches eher unregelmäßig verteilt zu sein scheint. Die einzelnen Zapfen erreichen eine Tiefe von $1,31\ \mu\text{m}$ im Dentin.

In den Dentintubuli sind kontrastreiche Ablagerungen festzustellen, am ehesten im Sinne von Nanohydroxylapatit und Adhäsivbestandteilen. Es lassen sich deutlich amorphe Kalidentpartikel erkennen. Weiterhin sind sich bei allen Aufnahmen vertikale Risse sowie horizontale und vertikale Kohäsivbrüche zu sehen, sowie Brüche, die durch den gesamten Prüfkörper verlaufen.



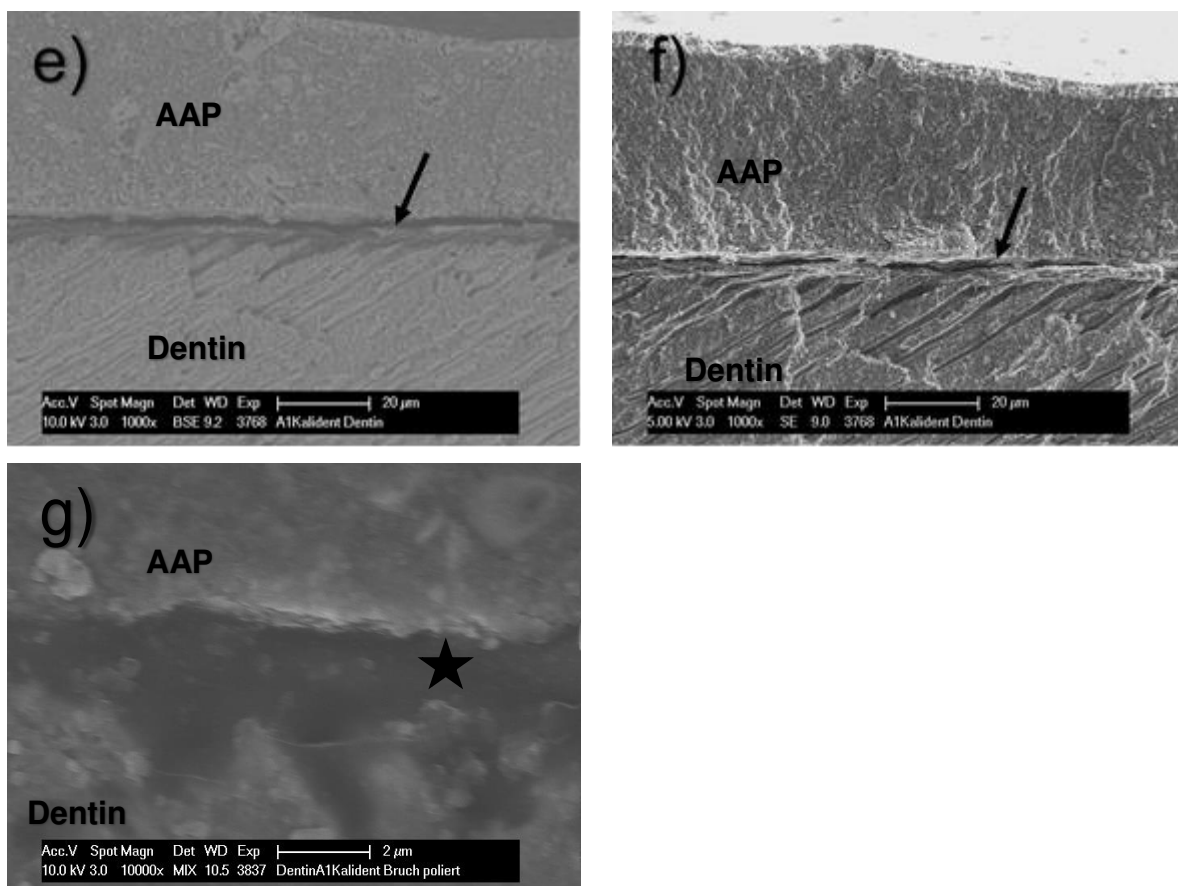


Abb. 4.85: REM SE, BSE, MIX Aufnahmen der Bruchpräparate a)-g): AAP aus Kalident 30 mg + Adhese Universal 30 mg, Dentin konditioniert. Geringe Vergrößerungen zeigen bereits homogene AAP Auflagerungen von gleichmäßiger Schichtstärke. Die BSE Aufnahmen lassen deutlich die größeren, amorphen Kailidentpartikel erkennen (Pfeile). b) Die Aufnahme zeigt die Verbundzone der AAP zum Dentin in direkter Nachbarschaft des Verbundes der AAP zum Zahnschmelz (Sternchen). c) Unter 1000facher Vergrößerung ist ein unregelmäßiges Zapfenmuster zu erkennen (Kasten, gestrichelt). d) Unter 5000facher Vergrößerung sind längs angeschnittene Dentintubuli zu erkennen, die mit amorphem AAP Material gefüllt sind (Pfeile). e)-f) Unter 1000facher Vergrößerung sieht man eine intermediäre Zone im Verbundbereich, zwischen der AAP und der Dentinoberfläche (Pfeil). g) Die 10.000fache Vergrößerung zeigt deutlich, dass kein Spalt, sondern eine strukturhaltige Hybridzone (Sternchen) vorliegt. Originalvergrößerungen: 25fach (a), 500fach (b), 1000fach (c, e, f), 5000fach (d), 10.000fach (g).

Kalident + Scotchbond Universal*Oberfläche*

Die Abbildung 4.86 zeigt eine annähernd glatte Pastenoberfläche. Unter höherer Vergrößerung ist eine homogene, dichte AAP mit amorphen Apatitpartikeln zu erkennen.

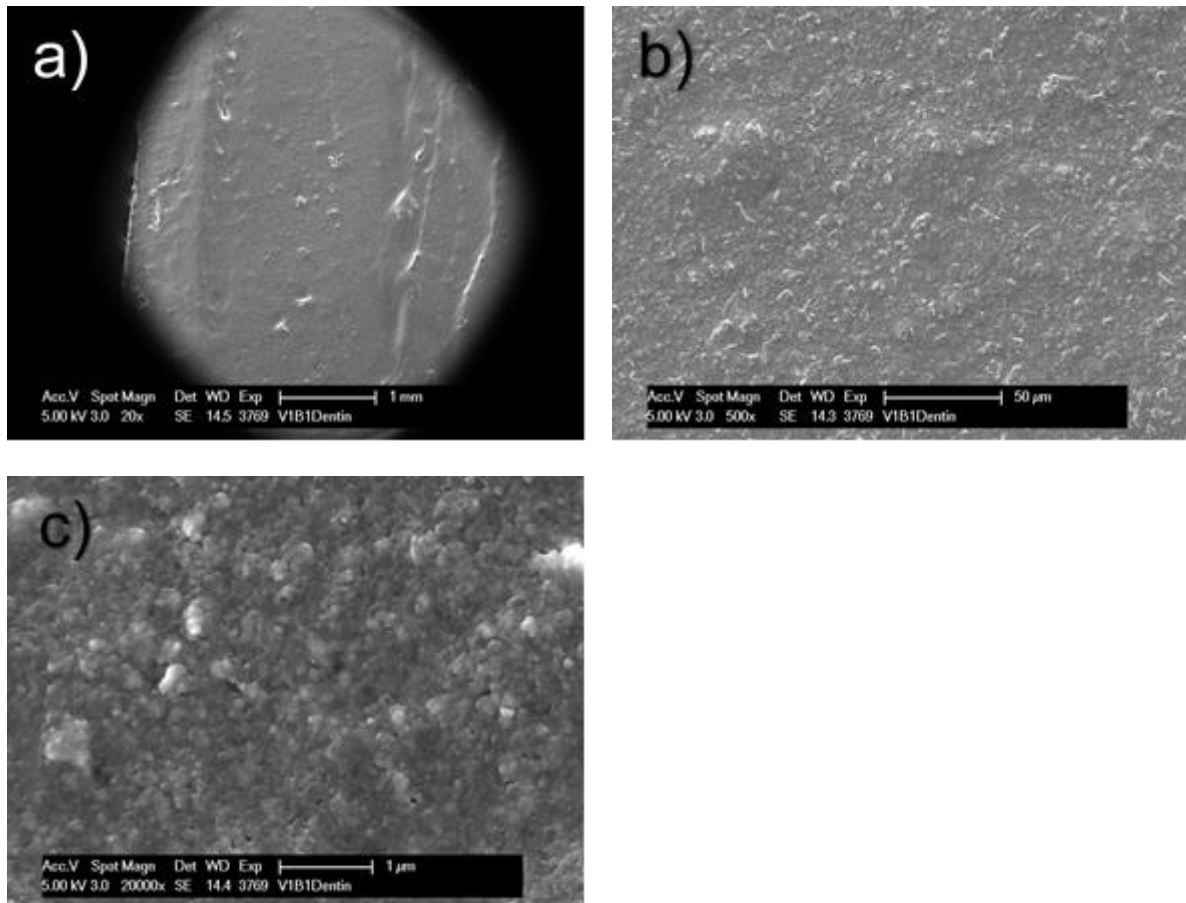
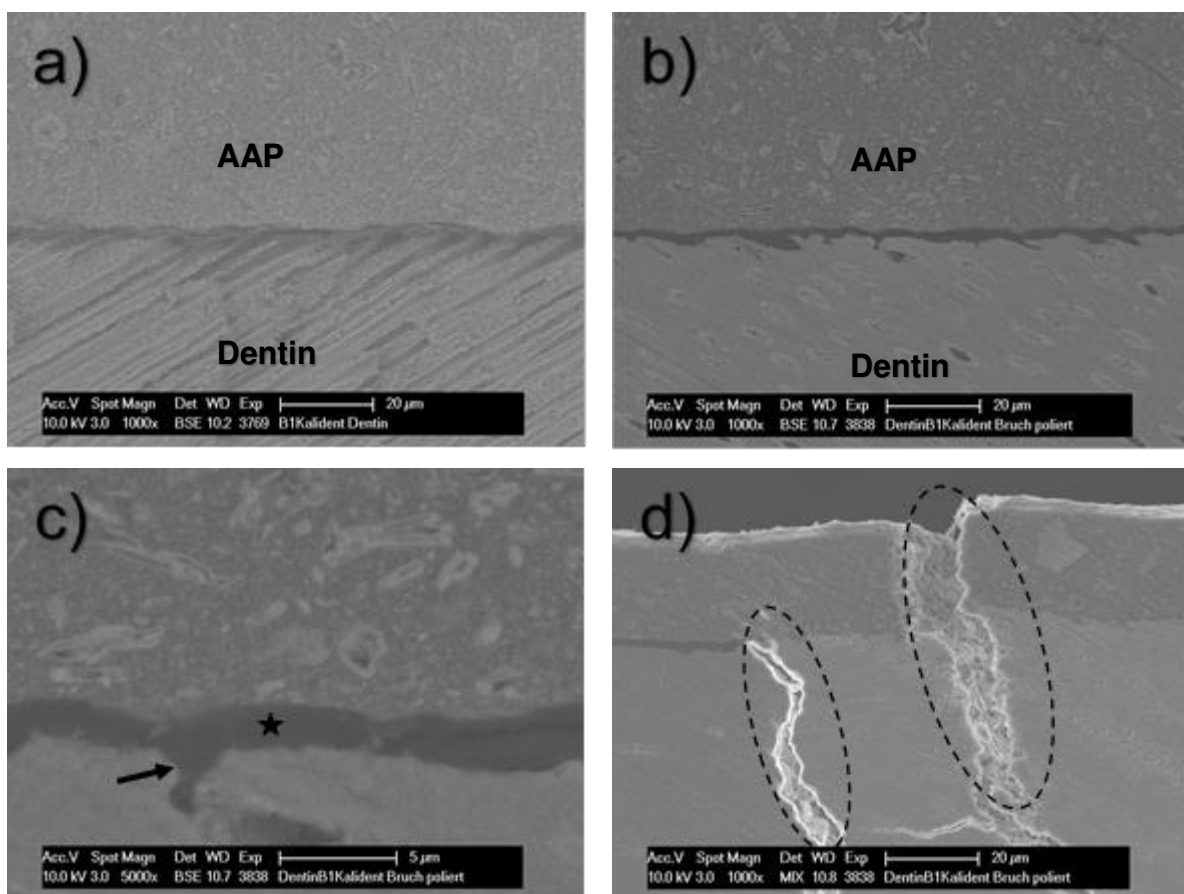


Abb. 4.86: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-c): AAP aus Kalident 30 mg + Scotchbond Universal 30 mg, Dentin konditioniert. Die Übersichtsaufnahme zeigt eine glatte, homogene AAP Oberfläche. Unter höheren Vergrößerungen erkennt man dichtes AAP Material. Originalvergrößerungen: 20fach (a), 500fach (b), 20.000fach (c).

Bruch

Die Aufnahmen der Bruchpräparate lassen auf der Abbildung 4.87 gleichmäßig hohe AAP Auflagerungen mit spaltfreiem Verbund zum Dentin erkennen. Es ist eine intermediäre, dunkle Zone zwischen der AAP und dem Dentin im Verbundbereich zu sehen. Weiterhin zeigen die BSE Aufnahmen ein Verankerungsmuster. Nach erneuter Politur der Bruchflächen ist diese Verankerung im Sinne einer Verzapfung im Dentin zu erkennen. Die höhere Vergrößerung der Intermediärzone zeigt die Ausbildung kollagenartiger Fasern zwischen AAP und Dentin. Die rasterelektronenmikroskopische Betrachtung des Dentins lässt eine Füllung der Dentintubuli mit AAP feststellen. Zudem sind innerhalb des gesamten Prüfkörpers tiefe Bruchspalten zu erkennen.



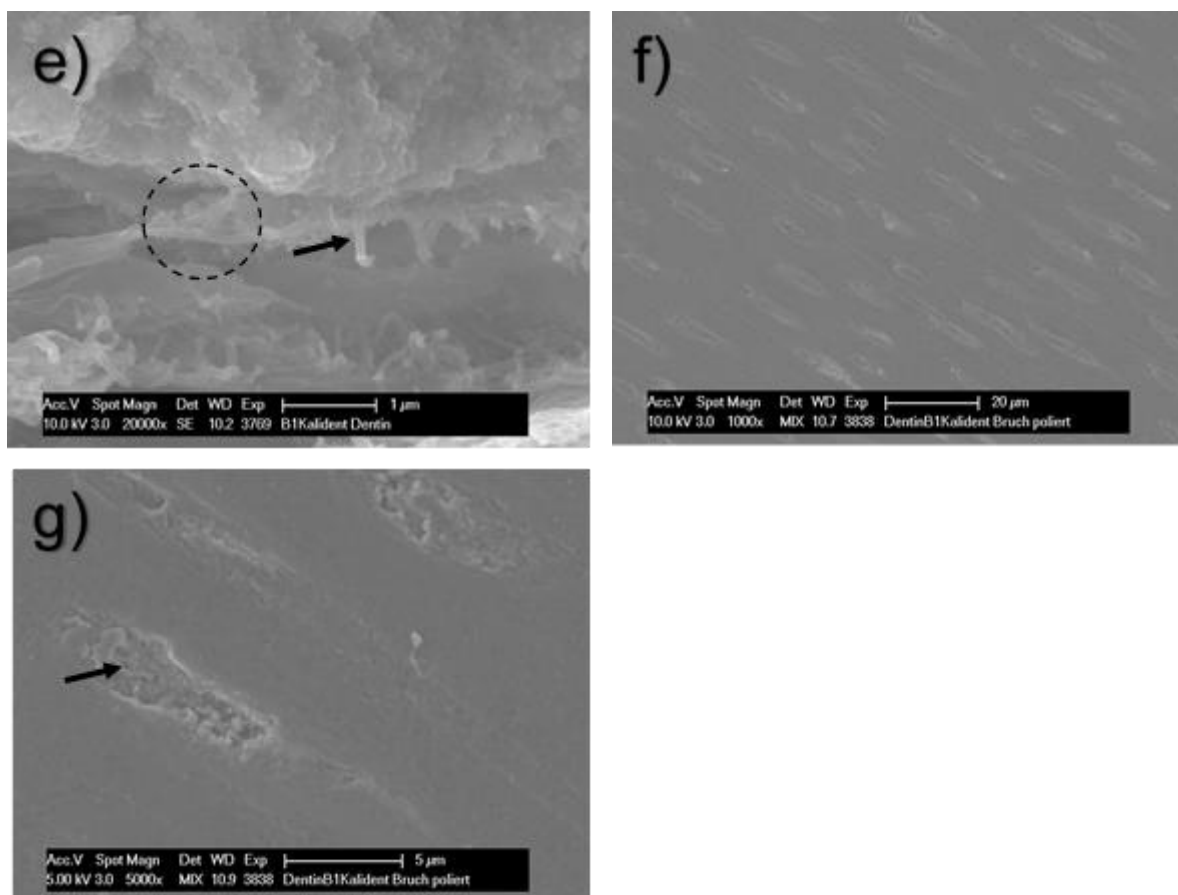


Abb. 4.87: REM SE, BSE, MIX Aufnahmen der Bruchpräparate a)-g): AAP aus Kalident 30 mg + Scotchbond Universal 30 mg, Dentin konditioniert. b)-d), f)-g): Nachpolitur der Bruchflächen a)-c) Die BSE Aufnahmen zeigen unter 1000facher Vergrößerung gleichmäßige, homogene AAP Auflagerungen mit einem spaltfreien Verbund der zur Dentineoberfläche. Im Verbundbereich ist eine intermediäre Zone sichtbar, die eine mikromechanische Verankerung zum Dentin aufweist. b)-c) Nach erneuter Politur der Bruchfläche kann diese Hybridzone (Sternchen) eindeutiger dargestellt werden, so dass ein regelmäßiges Verzäpfungsmuster (Pfeil) erkennbar wird. d) Die SE Aufnahme der Intermediärzone zeigt unter 20.000facher Vergrößerung einen strukturdichten Raum, in dem kollagenartige Fasern (Pfeil) zu sehen sind, welche teilweise mit der AAP verbunden scheinen (Kreis, gestrichelt) e) An wenigen Prüfkörperabschnitten fallen kohäsive Risse und Bruchspalten durch die AAP und das Dentin auf (Kreise, gestrichelt). f)-g) Die Aufnahmen zeigen die mit AAP gefüllten Dentintubuli. Originalvergrößerungen: 1000fach (a, b, d, f), 5000fach (c, g), 20.000fach (e).

Kalident + Optibond eXTRa

Oberfläche

Die Oberfläche der AAP Kombination aus Kalident und Optibond eXTRa stellt sich auf der Abbildung 4.88 als eher rau und inhomogen dar. Unter höherer Vergrößerung zeigt sich eine dichte, homogene AAP mit amorphen Apatitpartikeln.

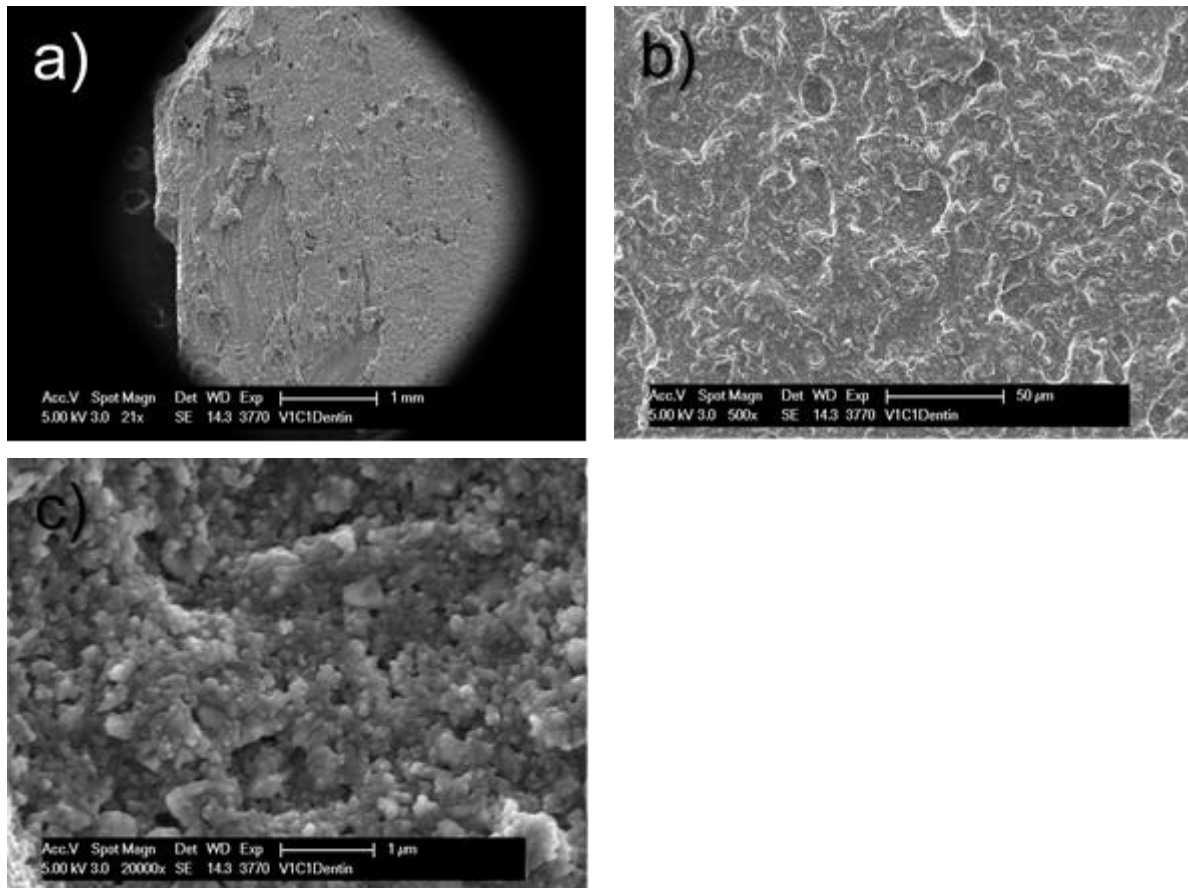


Abb. 4.88: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-c): AAP aus Kalident 30 mg + Optibond eXTRa 30 mg, Dentin konditioniert. Die Oberfläche der AAP scheint in der Übersichtsaufnahme eher rau und inhomogen. Unter höheren Vergrößerungen zeigt sich jedoch eine dichte, homogene AAP Oberfläche mit amorphen Apatitpartikeln. Originalvergrößerungen: 21fach (a), 500fach (b), 20.000fach (c).

Bruch

Die Aufnahmen der Bruchpräparate auf der Abbildung 4.89 lassen mikroskopisch sichtbare AAP Auflagerungen auf der konditionierten Dentinoberfläche erkennen. Der Verbundbereich zum Dentin stellt sich als spaltfrei dar mit einer erkennbaren, dichten intermediären Zone, in der unter höherer Vergrößerung faserartige Strukturen zu sehen sind.

Nach der erneuten Politur der Bruchflächen zeigt sich ein unregelmäßiges Muster einer mikro-mechanischen Verankerung am Dentin.

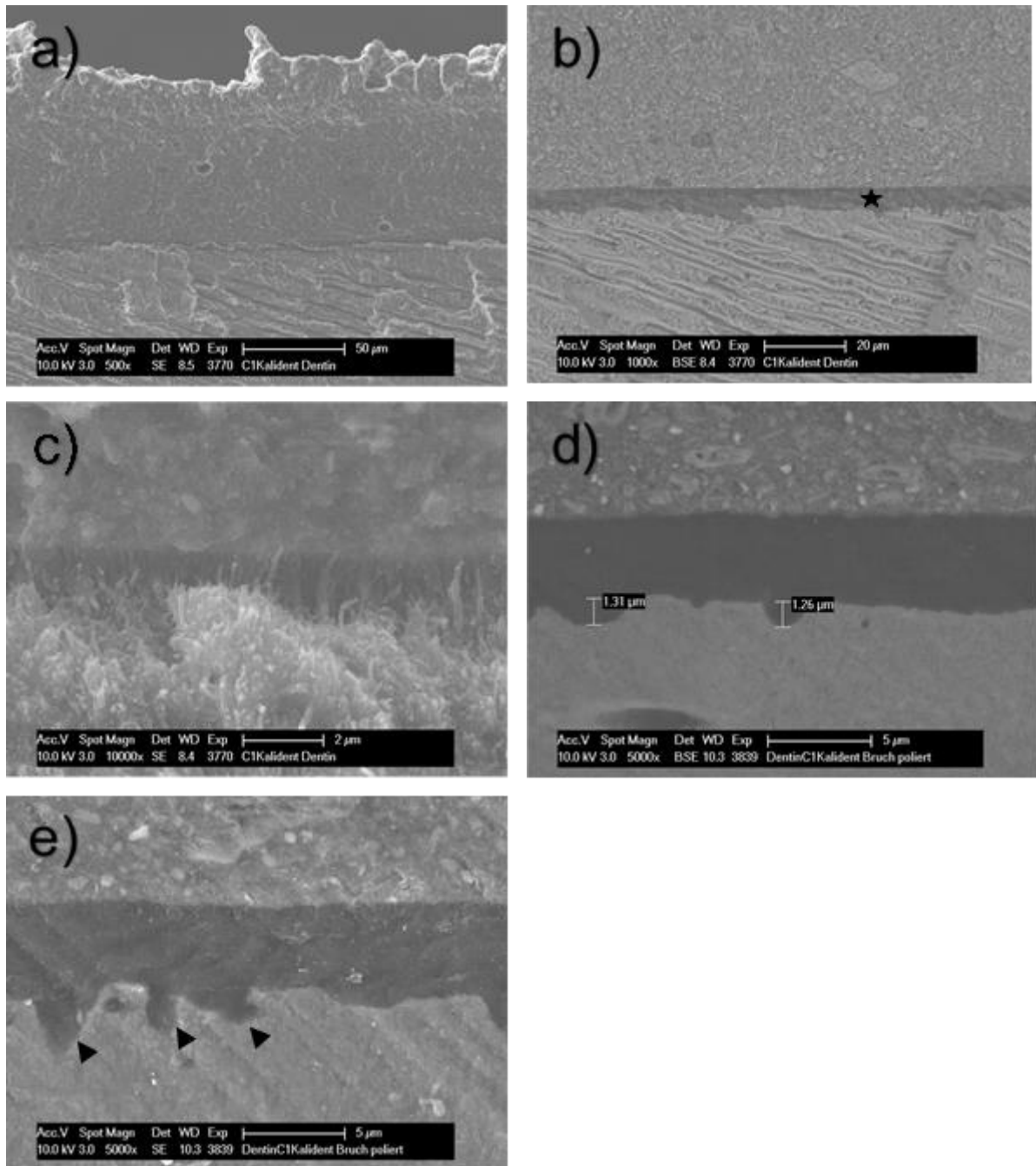


Abb. 4.89: REM SE, BSE Aufnahmen der Bruchpräparate a)-e): AAP aus Kalident 30 mg + Optibond eXTRA 30 mg, Dentin konditioniert. a) Die Aufnahmen der Bruchpräparate zeigen dichte, homogene AAP Auflagerungen auf der Dentinoberfläche. b) Es ist eine spaltfreie, intermediäre Verbundzone zwischen AAP und Dentin zu erkennen (Sternchen). c) Unter 10.000facher Vergrößerung erkennt man in der Hybridzone Kollagenfibrillen. d)-e) Nach der Politur der Bruchflächen zeigen höhere Vergrößerungen eine unregelmäßiges Muster einer mikromechanischen Verankerung bis zu 1,31 µm im Dentin (Pfeilspitzen). Originalvergrößerungen: 500fach (a), 1000fach (b), 5000fach (d, e), 10.000fach (c).

Kalident + Clearfil Universal Bond Quick

Oberfläche

Die Oberflächenaufnahme der AAP Kombination aus Kalident und Clearfil Universal Bond Quick auf der Abbildung 4.90 zeigt eine eher raue Pastenmorphologie. Unter höherer Vergrößerung zeigt sich eine dichte, homogene AAP Struktur.

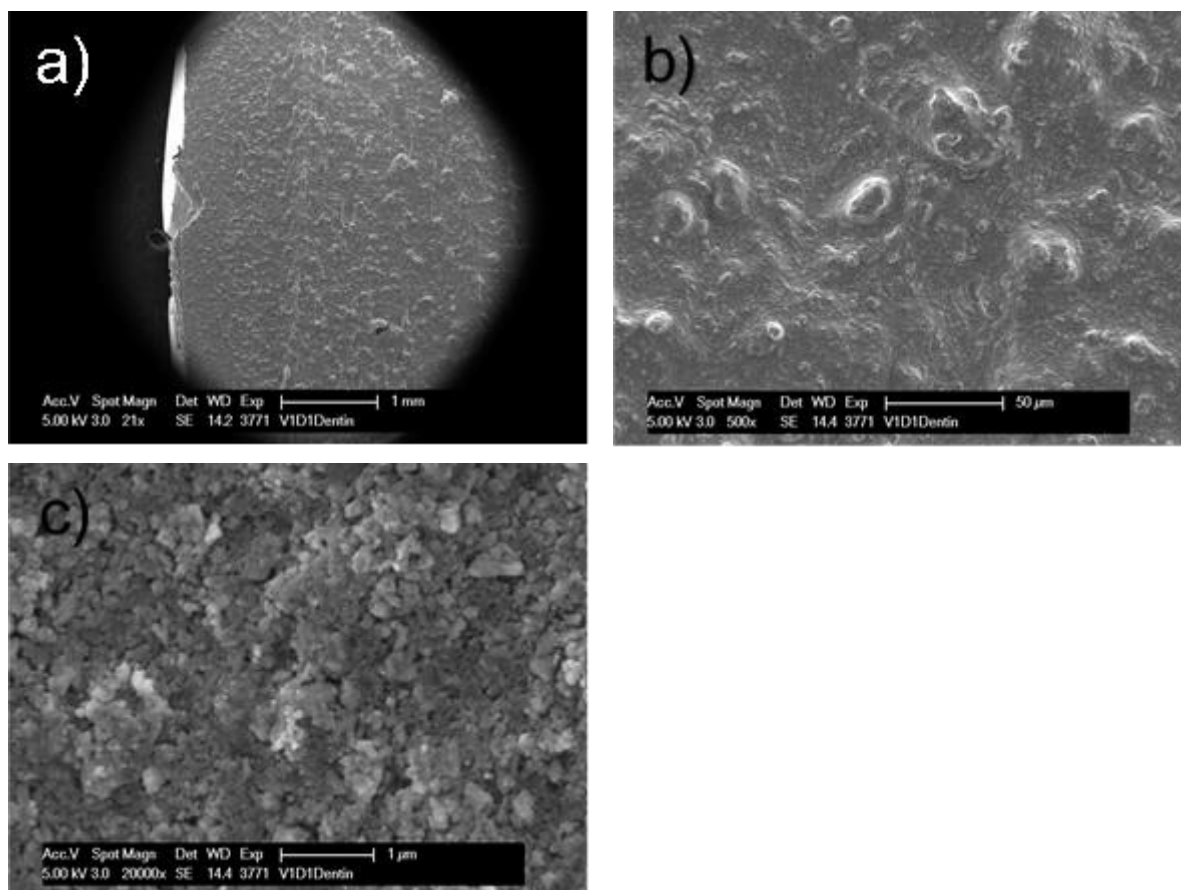


Abb. 4.90: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-c): AAP aus Kalident 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, Dentin konditioniert. Die AAP Oberfläche präsentiert sich eher rau aber homogen. Höhere Vergrößerungen zeigen eine dichte AAP Oberfläche mit amorphen Apatitpartikeln. Originalvergrößerungen: 21fach (a), 500fach (b), 20.000fach (c).

Bruch

Die Betrachtung der Bruchpräparate auf der Abbildung 4.91 lässt homogene AAP Auflagerungen mit einem spaltfreien Verbund und einer intermediären Zone zwischen der AAP und der konditionierten Dentinoberfläche feststellen. Unter höherer Vergrößerung ist ein unregelmäßiges Verzäpfungsmuster im Verbundbereich zu erkennen. Innerhalb der Hybridschicht sind faserartige Strukturen sichtbar. An den Grenzschichten zwischen Dentin und Schmelz ist ein deutlicher Bruchspalt in der AAP und im Schmelzbereich zu sehen.

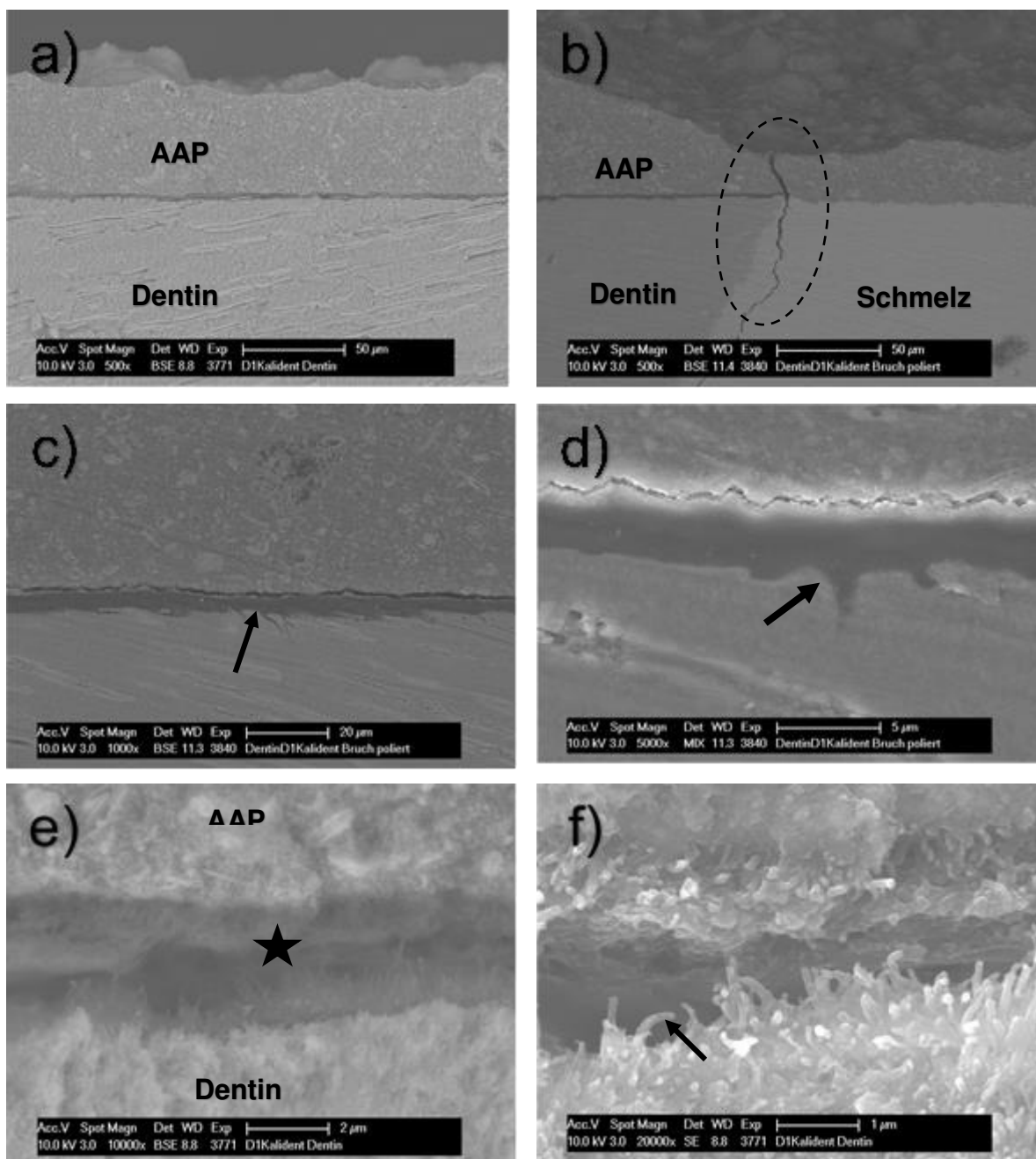


Abb. 4.91: REM SE, BSE, MIX Aufnahmen der Bruchpräparate a)-f): AAP aus Kalident 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, Dentin konditioniert. a) Es sind schichtstarke AAP Auflagerungen aus amorphen Kalidentpartikeln zu erkennen, die einen spaltfreien Verbund zur Dentinoberfläche und eine dichte intermediäre Zone ausbilden. b) Die Prüfkörper haben sowohl Dentin – als auch Schmelzanteile, zu denen die AAP einen spaltfreien Verbund ausbildet. An der Grenzfläche zu beiden Zahnhartsubstanzen ist ein vertikales Risswachstum zu erkennen (Kreis, gestrichelt). c) Nach der Politur der Bruchpräparate ist deutlich eine mikromechanische Verankerung in Form eines unregelmäßigen Zapfenmusters zu erkennen (Pfeile). d) Zudem ist innerhalb der AAP ein kohäsives, horizontales Risswachstum oberhalb der Hybridzone zu sehen (Kreis, gestrichelt). e)-f) Höhere Vergrößerungen der Hybridzone (Sternchen) zeigen einen spaltfreien Verbund und Kollagenfibrillen, die vom Dentin zur AAP reichen (Pfeil). Originalvergrößerungen: 500fach (a, b), 1000fach (c), 5000fach (d), 10.000fach (e), 20.000fach (f).

HAP 1 + Adhese Universal

Oberfläche

Die Betrachtung der Oberflächen der AAP Kombination aus HAP 1 von Sigma Aldrich und Adhese Universal auf Dentinprüfkörpern, erkennbar auf der Abbildung 4.92, liefert ähnliche Ergebnisse wie auf den Schmelzprüfkörpern. Die Pastenoberfläche wirkt homogen und glatt. Höhere Vergrößerungen zeigen eine dichte AAP Matrix mit Füllpartikeln aus sphärischem HAP.

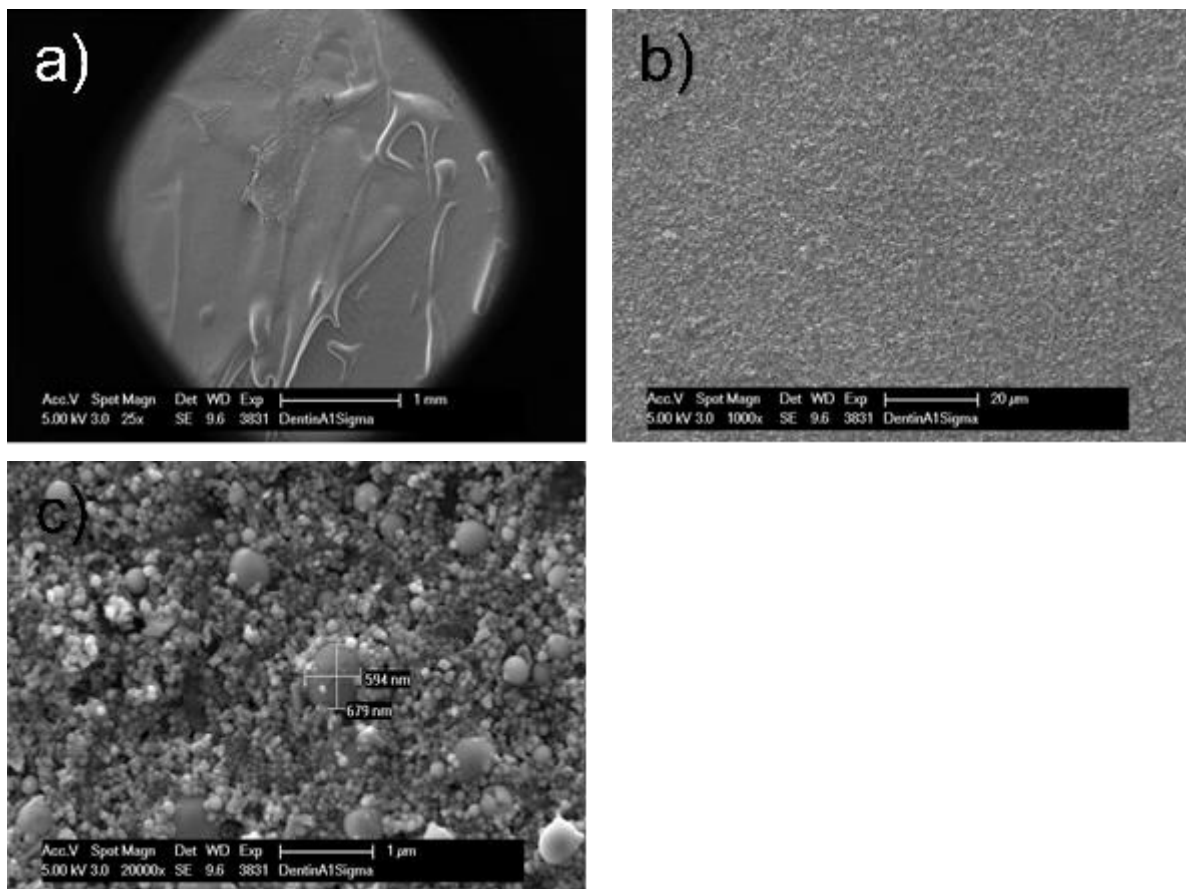


Abb. 4.92: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-c): AAP aus HAP1 30 mg + Adhese Universal 30 mg, konditioniert. a) Die AAP Oberfläche wirkt homogen und glatt. b) Höhere Vergrößerungen zeigen einen gleichmäßigen Verbund von HAP Partikeln und der Adhäsivflüssigkeit. c) Die kugelförmigen HAP Partikel variieren stark in ihrer Größe (bis 679 nm lang, 594 nm breit). Originalvergrößerungen: 25fach (a), 1000fach (b), 20.000fach (c).

Bruch

Die Bruchaufnahmen zeigen ähnliche, jedoch eindeutigere Ergebnisse als die Aufnahmen der Kombinationen aus Kalident und den Adhäsivsystemen auf Dentin. Auf der Abbildung 4.93 ist ein spaltfreier Verbund der AAP zum Dentin mit einer dichten Hybridzone feststellbar. Die faserartigen Strukturen im Bereich der Verbundzone scheinen vom Dentin ausgehend eine Verbindung zur AAP aufzuweisen. Mit vorheriger Anätzung zeigt sich eine dunkle Intermediärschicht, die teilweise ein Verzäpfungsmuster ausbildet. In den Dentintubuli lassen sich Apatitpartikel nachweisen – hierbei sind einzelne kugelförmige HAP1 Partikel deutlich zu erkennen.

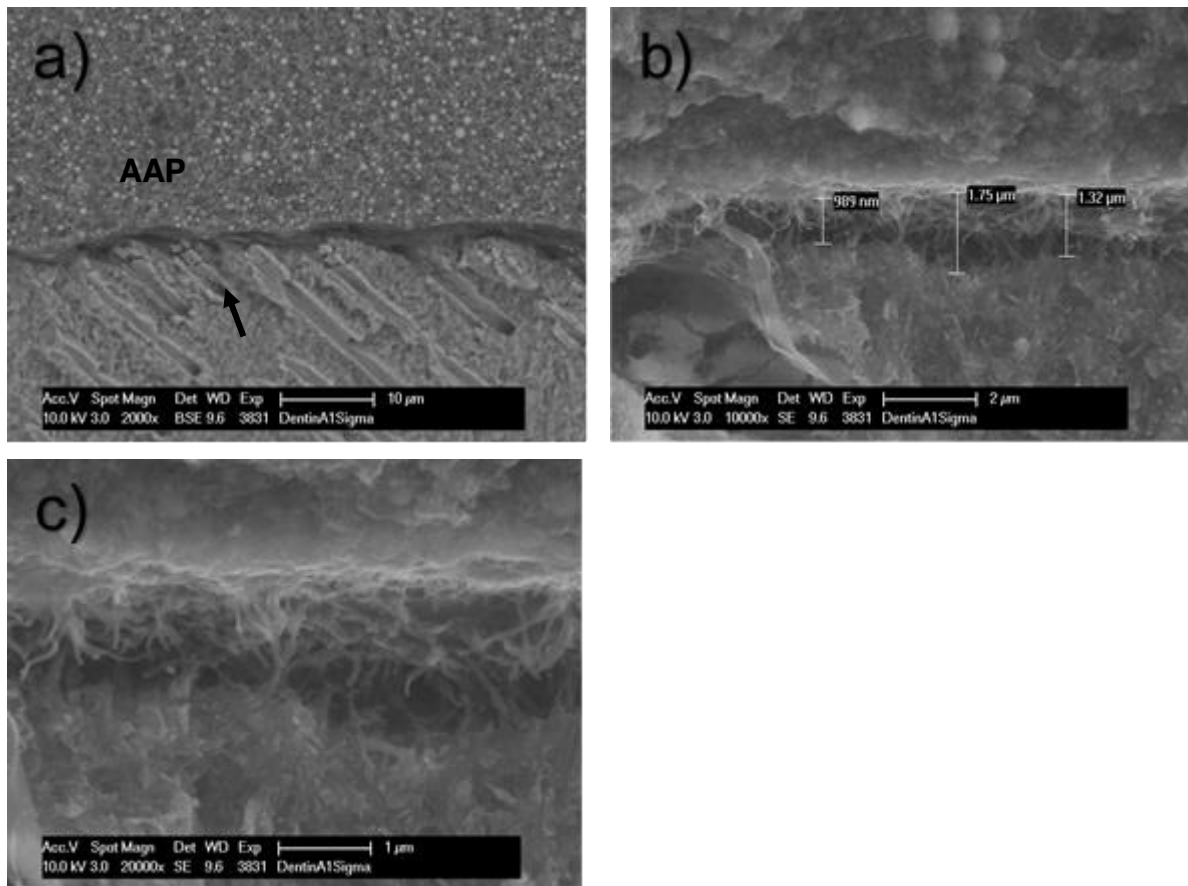


Abb. 4.93: REM SE, BSE Aufnahmen der Bruchpräparate a)-c): AAP aus HAP1 30 mg + Adhese Universal 30 mg, Dentin konditioniert. a) Es lassen sich homogene AAP Auflagerungen aus HAP 1 erkennen, die einen spaltfreien Verbund zur Dentinoberfläche aufweisen und eine intermediäre Zone aufweisen. Es sind deutliche „AAP Tags“ im Sinne einer mikromechanischen Verankerung im Dentin zu erkennen (Pfeil). b)-c) Die Hybridzone erreicht eine Breite von bis zu 1,75 µm und weist dichte Kollagenfibrillen auf. Originalvergrößerungen: 2000fach (a), 10.000fach (b), 20.000fach (c).

HAP1 + Scotchbond Universal

Oberfläche

Die Pastenoberfläche auf der Abbildung 4.94 erscheint glatt und homogen. Unter höherer Vergrößerung lassen sich einzelne, größere kugelförmige HAP Partikel in einer dichten AAP Matrix erkennen.

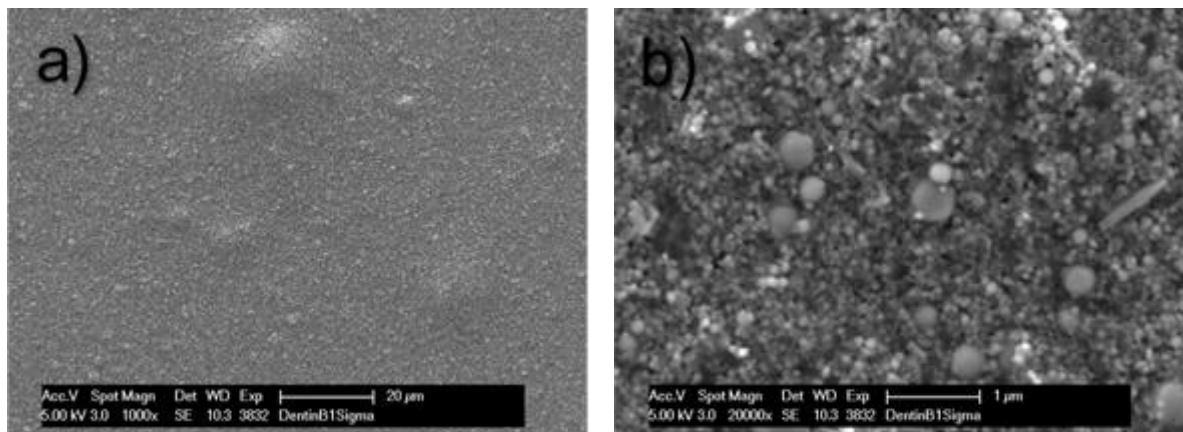
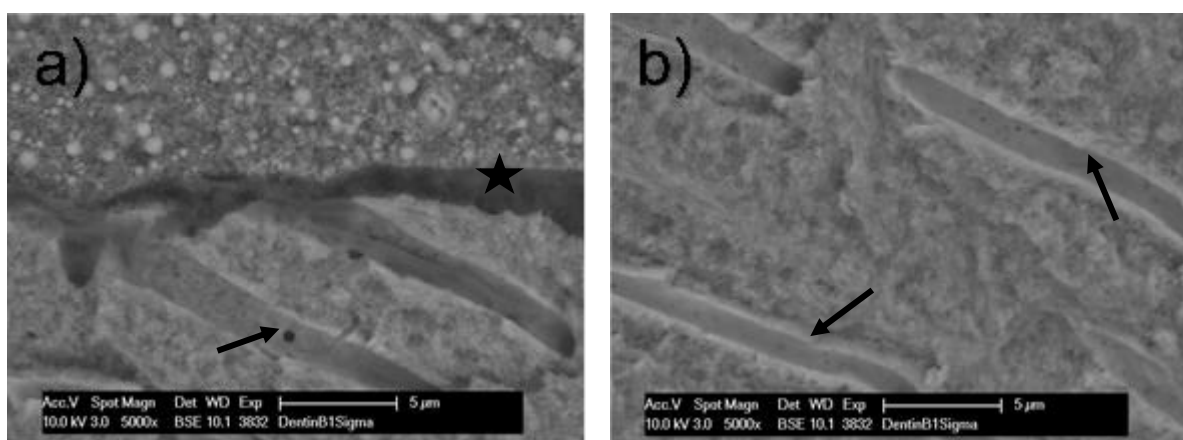


Abb. 4.94: REM SE Aufnahmen der Oberflächen a)-b): AAP aus HAP1 30 mg + Scotchbond Universal 30 mg, Dentin konditioniert. Es ist eine glatte, homogene AAP Oberfläche zu erkennen. Die sphärischen HAP1 Partikel liegen gleichmäßig eingebettet in der AAP Matrix vor. Originalvergrößerungen: 1000fach (a), 20.000fach (b).

Bruch

Die Bruchpräparate lassen auf der Abbildung 4.95 homogene AAP Auflagerungen mit einem spaltfreien Verbund im Sinne einer Hybridzone mit unregelmäßiger mikromechanischer Verankerung und einer Penetration von AAP in die Dentintubuli erkennen. Innerhalb der Dentintubuli zeigen sich teilweise kugelförmige Hohlräume.



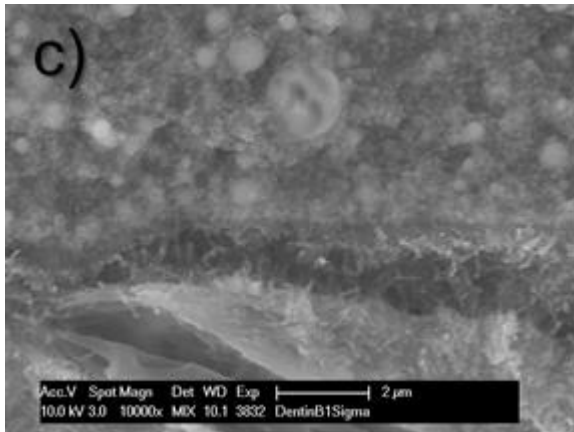
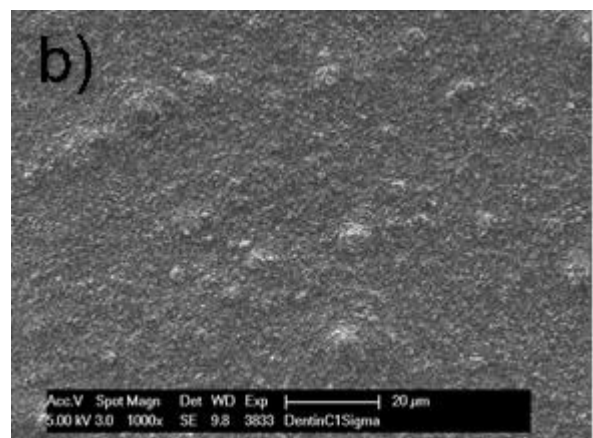
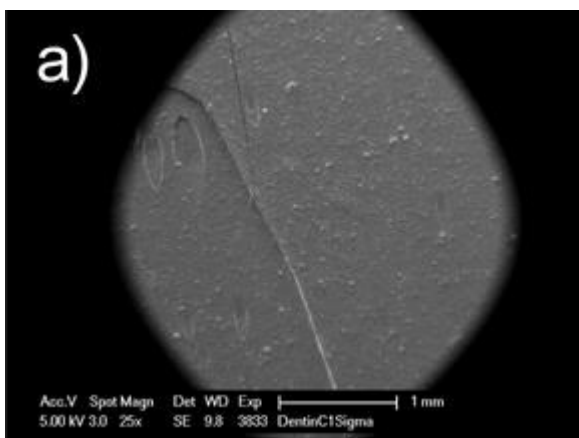


Abb. 4.95: REM BSE, MIX Aufnahmen der Bruchpräparate a)-c): AAP aus HAP1 30 mg + Scotchbond Universal 30 mg, Dentin konditioniert. a) Die Aufnahmen der Bruchpräparate zeigen dichte AAP Auflagerungen mit erkennbaren, kugelförmigen HAP1 Partikeln. Die AAP weist einen spaltfreien Verbund zur Dentinoberfläche auf mit Ausbildung einer Hybridzone (Sternchen). a)-b) Die Dentintubuli scheinen mit Partikeln der AAP gefüllt zu sein (Pfeile). Innerhalb dieser „AAP Tags“ sind kugelförmige Hohlräume zu erkennen, die auf die Herauslösung von HAP1 Partikeln hindeuten (Pfeil). c) Höhere Vergrößerungen zeigen Kollagenfasern in der Hybridzone. Originalvergrößerungen: 5000fach (a, b), 10.000fach (c).

HAP1 + Optibond eXTRa

Oberfläche

Die Oberfläche der AAP Kombination aus HAP 1 und Optibond eXTRa scheint glatt und homogen. Unter höherer Vergrößerung zeigt sich auf der Abbildung 4.96 eine dichte Pastenoberfläche mit kugelförmigen Apatitpartikeln.



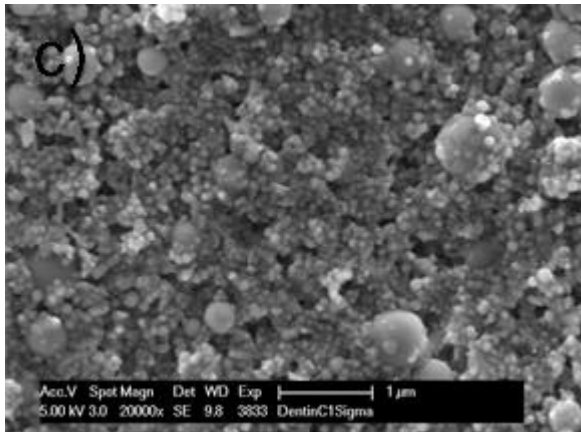
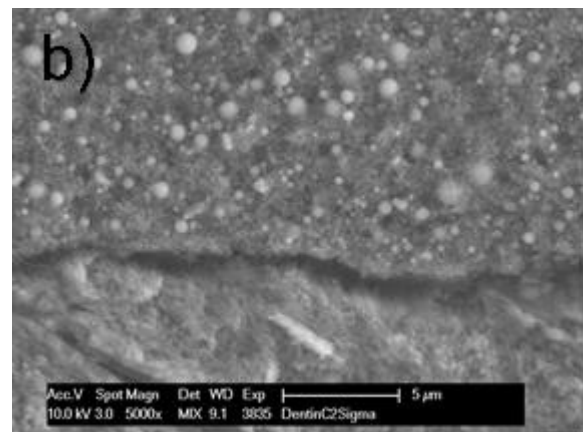
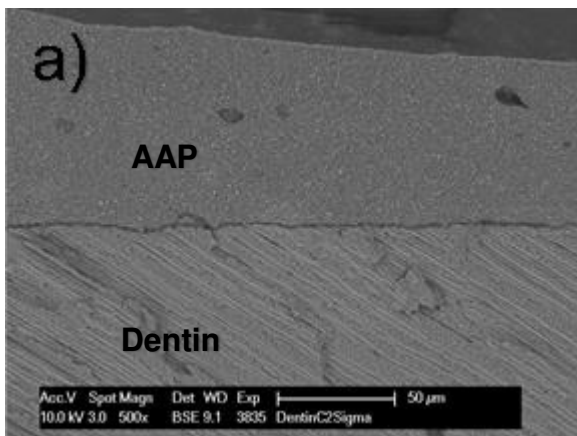


Abb. 4.96: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-c): AAP aus HAP1 30 mg + Optibond eXTRa 30 mg, Dentin konditioniert. Die Oberfläche der AAP scheint bei der Verwendung von HAP1 und Optibond eXTRa besonders glatt und homogen zu sein. Höhere Vergrößerungen zeigen eine AAP Matrix mit HAP1 Füllpartikeln ohne erkennbare Hohlräume. Die Partikel variieren zwar in ihrer Größe, sind jedoch alle gleichmäßig eingebunden. Originalvergrößerungen: 25fach (a), 1000fach (b), 20.000fach (c).

Bruch

Die Abbildung 4.97 zeigt die Aufnahmen der AAP Kombination im Bruch auf konditioniertem und unkonditioniertem Dentin. Ohne vorherige Konditionierung ist ein Spalt zwischen der AAP und dem Dentin zu erkennen. Auf dem konditionierten Dentin entsteht eine dichte, breite (5,39 µm) intermediäre Zone im Verbundbereich zwischen AAP und Dentin.



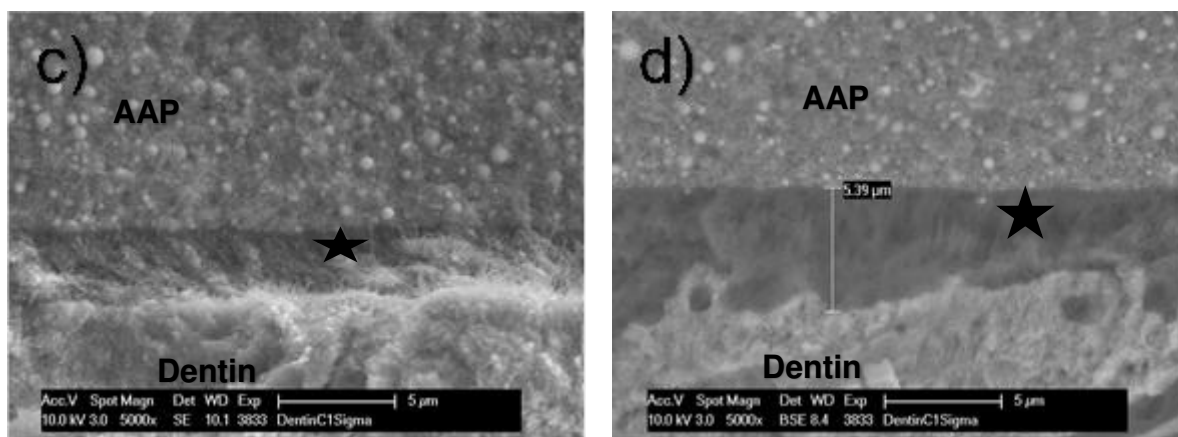
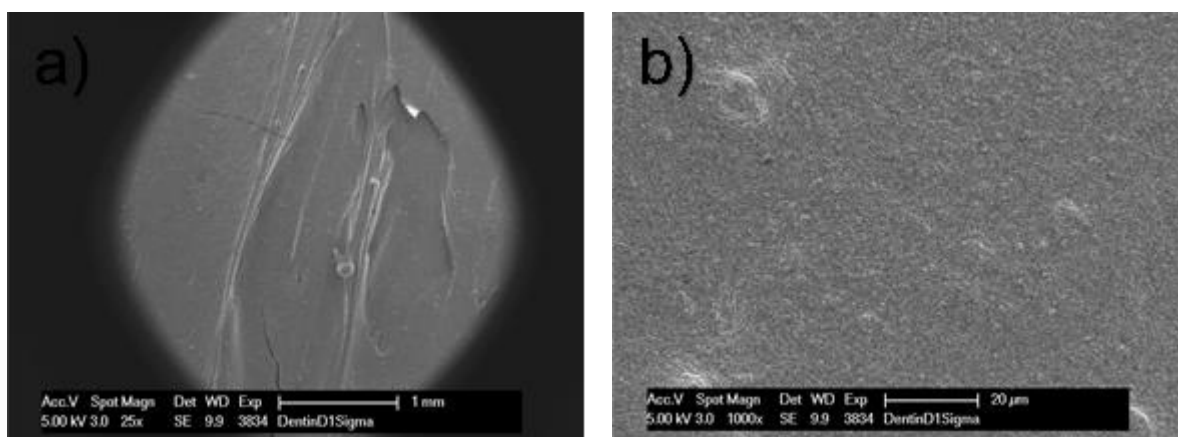


Abb. 4.97: REM SE, BSE, MIX Aufnahmen der Bruchpräparate a)-d): AAP aus HAP1 30 mg + Optibond eXTRa 30 mg, a)-b) Dentin unkonditioniert. Es sind schichtstarke, gleichmäßige AAP Auflagerungen zu sehen. Ohne vorherige Anätzung ist eine Spaltbildung zwischen der AAP und der Dentinoberfläche zu erkennen. Es wird keine intermediäre Zone sichtbar. c)-d) Dentin konditioniert. Die AAP weist einen spaltfreien Verbund zur Dentinoberfläche auf. Es lässt sich eine dichte intermediäre Zone erkennen, die bis zu 5,39 µm breit ist. Originalvergrößerungen: 500fach (a), 5000fach (b, c, d).

HAP1 + Clearfil Universal Bond Quick

Oberfläche

Die Pastenkombination aus HAP 1 und Clearfil Universal Bond Quick zeigt eine sehr glatte Oberfläche auf der Abbildung 4.98. Die höheren Vergrößerungen lassen eine spaltfreie Einbindung von kugelförmigen Apatitpartikeln in einer dichten, homogenen AAP Matrix erkennen.



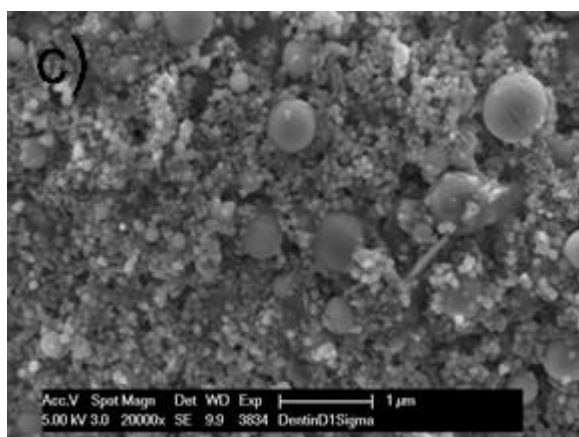
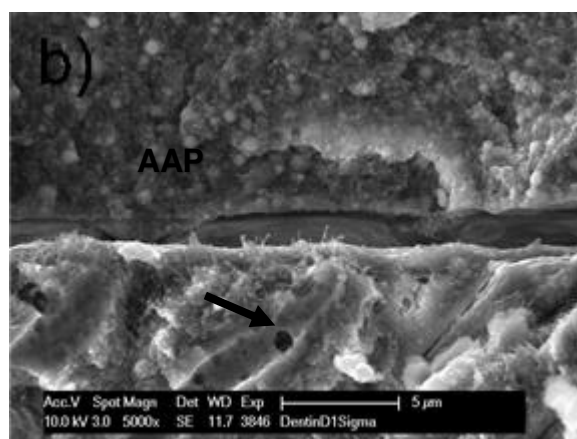
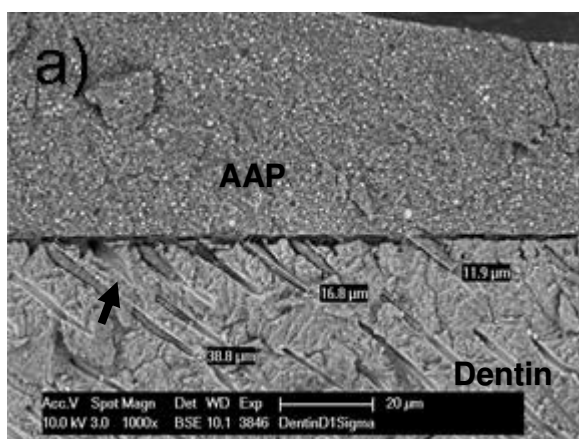


Abb. 4.98: REM SE Oberflächenaufnahmen a)-c): AAP aus HAP1 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, Dentin konditioniert. Die Oberfläche der AAP erscheint besonders glatt und homogen. In 20.000facher Vergrößerung sind kugelförmige HAP1 Partikel gleichmäßig ohne erkennbare Hohlräume in der AAP Matrix eingebunden. Originalvergrößerungen: 25fach (a), 1000fach (b), 20.000fach (c).

Bruch

Die Aufnahmen der Bruchpräparate lassen auf der Abbildung 4.99 homogene, gleichmäßig hohe AAP Auflagerungen erkennen. Es liegt ein spaltfreier Verbund mit einer dichten, eher schmalen intermediären Zone zwischen AAP und dem konditionierten Dentin vor. Die AAP mit den kugelförmigen HAP Partikeln penetriert deutlich in die Dentintubuli. Ohne vorherige Konditionierung zeigt sich ein spaltfreier Verbundbereich ohne Ausbildung einer Hybrid-schicht. In den Dentintubuli ist Smear Layer erkennbar.



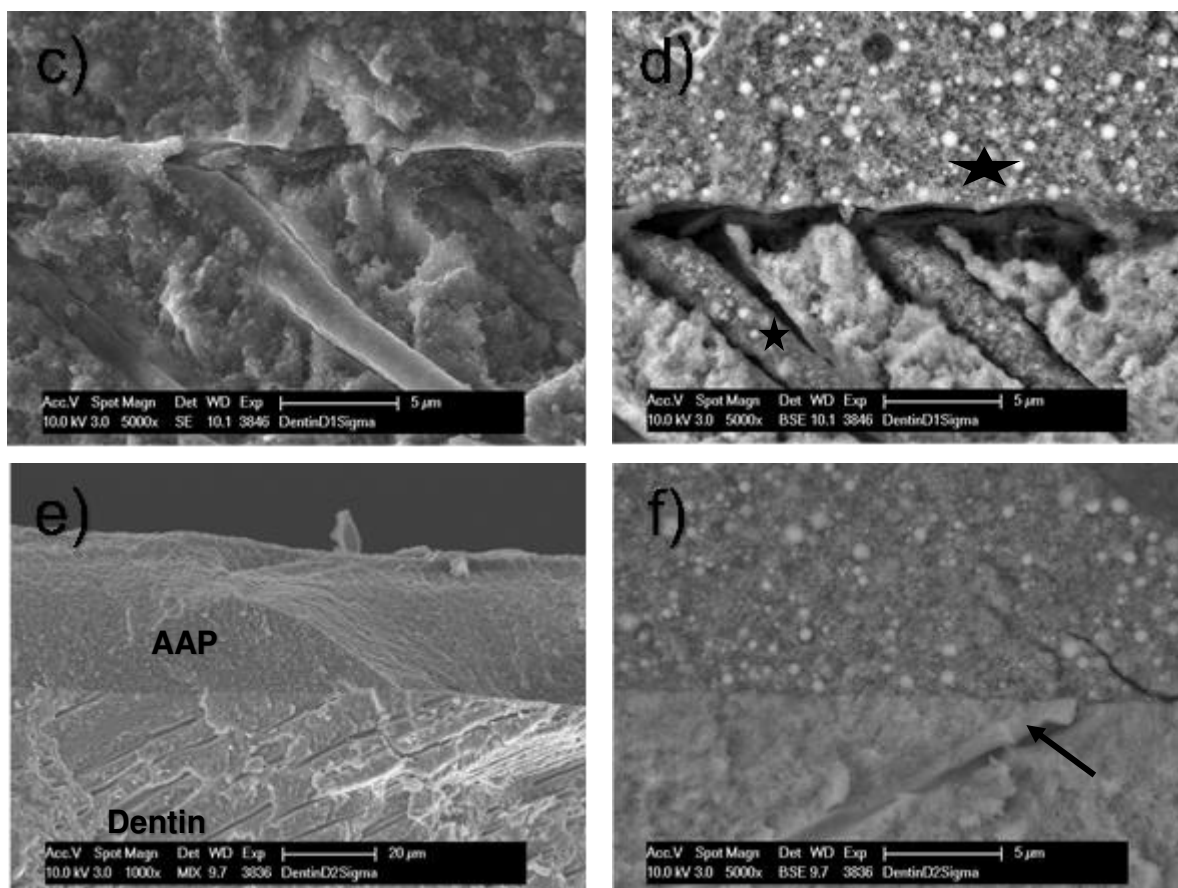


Abb. 4.99: REM SE, BSE, MIX Bruchaufnahmen a)-f): AAP aus HAP1 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, a)-d) Dentin konditioniert. Es zeigen sich schichtstarke homogene AAP Auflagerungen mit spaltfreiem Verbund zur Dentinoberfläche. Es ist eine dichte, intermediäre Zone von geringer Breite erkennbar. Die Dentintubuli sind mit AAP Partikeln gefüllt. Diese „AAP Tags“ zeigen eine messbare Länge von bis zu 38,8 µm im Dentin (Pfeil). b) Höhere Vergrößerungen zeigen AAP Tags, die herausgelöste HAP1 Partikel in Form kugelförmiger Hohlräumen aufweisen (Pfeil). c)-d) Der BSE Kontrast zeigt deutlich die Füllung der Dentintubuli mit AAP aus HAP1 Partikeln (Sternchen). e)-f) Dentin unkonditioniert. Trotz fehlender Konditionierung stellt sich unter Verwendung von Clearfil Universal Bond Quick in der AAP ein spaltfreier Verbund zur Dentinoberfläche dar. Es ist keine intermediäre Zone zu erkennen. Die Dentintubuli sind mit Smear Layer gefüllt (Pfeil). Originalvergrößerungen: 1000fach (e), 5000fach (a, d, f).

Zusammenfassung Versuchsreihe 1

Die Oberflächen der AAP Kombinationen auf Dentin zeigen wenig morphologische Unterschiede zu den Oberflächen der AAP Kombinationen auf Schmelz. Es können ebenfalls sehr glatte homogene AAP Oberflächen erzeugt werden. Zusammenfassend können die rausten Pasten für die Kombinationen aus Kalident und den Adhäsivsystemen festgestellt werden. Die AAP stellen auch am Dentin einen spaltfreien Verbund her – ferner ist bei vorheriger Konditionierung die Ausbildung einer dichten intermediären Zone zu erkennen, die ein unregelmäßiges, weniger zapfenartiges Verankerungsmuster am Dentin zeigt. Innerhalb der Hybridschicht sind faserartige Strukturen zu erkennen, die am ehesten an Kollagenfibrillen erinnern. Die Dentintubuli zeigen vor allem bei den Kombinationen aus HAP 1 von Sigma Aldrich und den Adhäsivsystemen eine dichte Füllung mit der AAP. Die kugelförmigen Apatitpartikel lassen sich dabei eindeutig morphologisch und quantitativ identifizieren. Ohne vorherige Konditionierung ist in den Dentintubuli Smear Layer nachweisbar. Insgesamt fällt auf, dass die Bruchpräparate häufiger Risse und Spalten an den Grenzflächen von Dentin und Schmelz aufweisen, während der Verbund der AAP zu den Zahnhartsubstanzen spaltfrei und stabil bleibt.

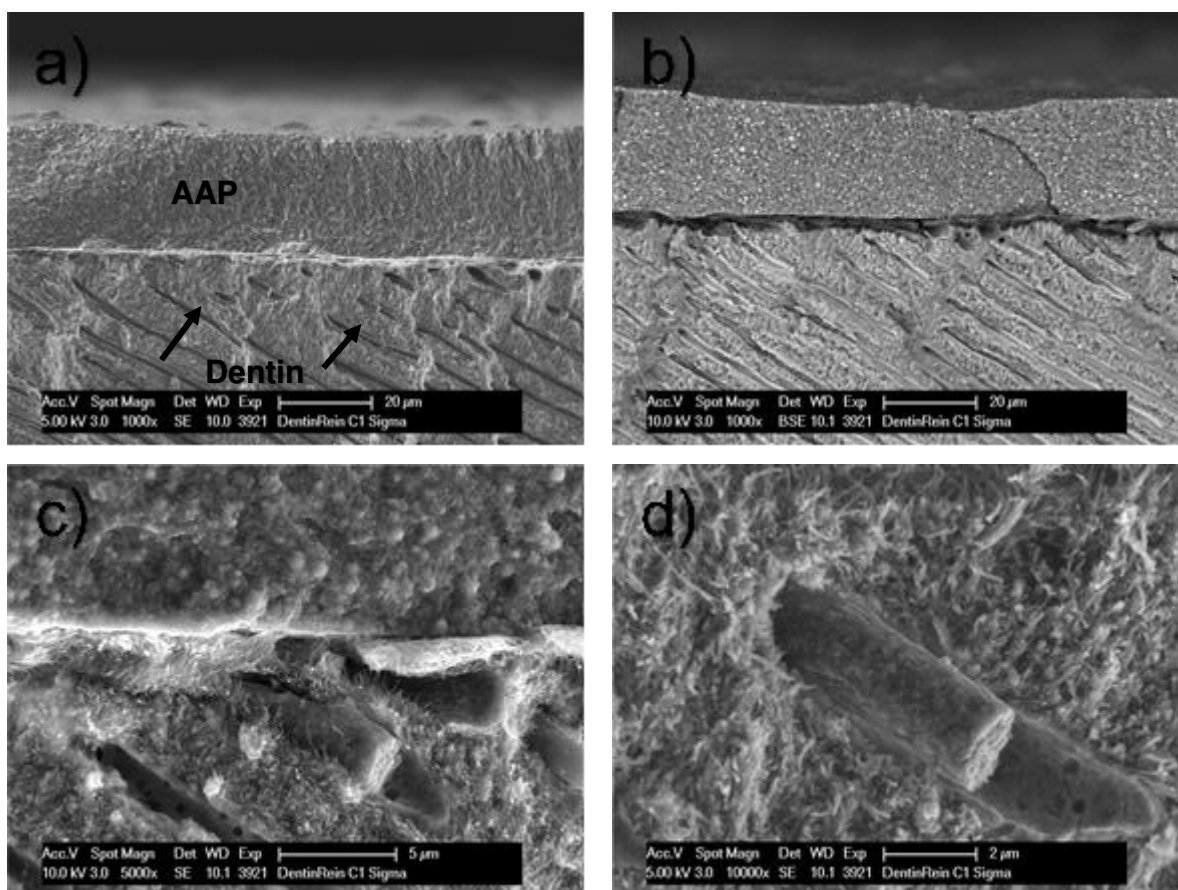
4.3.2 Versuchsreihe 2: Adhäsivapatitpasten auf reinen Dentinprüfkörpern

Anhand von reinen Dentinprüfkörpern wurde der Verbund der AAP zur Zahnhartsubstanz erneut untersucht.

HAP 1 + Optibond eXTRa

Bruch

Die Hybridzone zwischen AAP und Dentin präsentiert sich auf der Abbildung 4.100 spaltfrei und es lässt sich mittels BSE Detektion eine ausgeprägte mikromechanische Verankerung im Bereich des konditionierten Dentins feststellen. Die Dentintubuli sind mit AAP gefüllt – es bilden sich „AAP Tags“ aus.



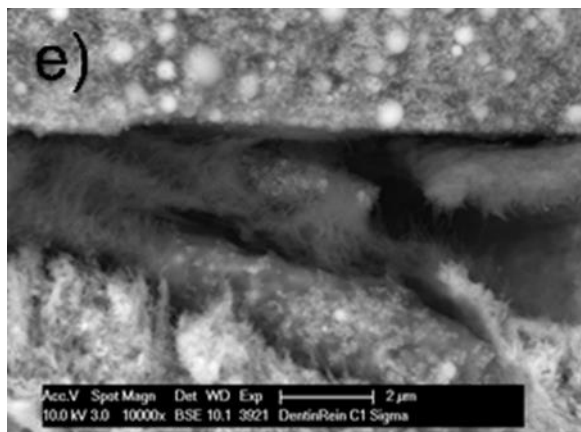
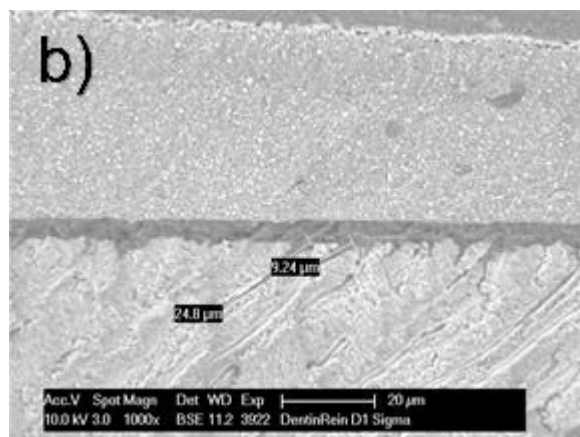
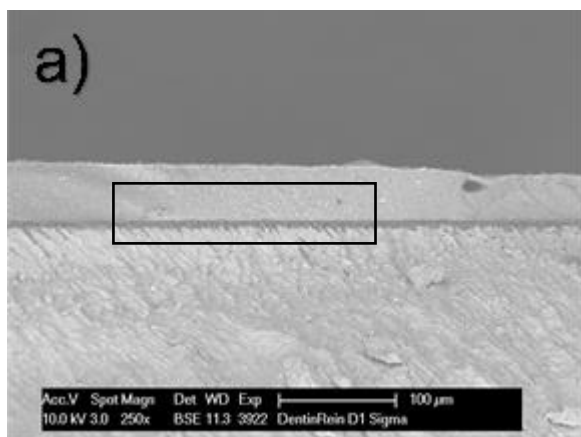


Abb. 4.100: REM SE, BSE Bruchaufnahmen a)-e): AAP aus HAP1 30 mg + Optibond eXTRa 30 mg, Dentin konditioniert. Die AAP Auflagerungen zeigen eine gleichmäßige Schichtstärke und weisen einen spaltfreien Verbund zur Dentinoberfläche auf. Die intermediäre Zone erscheint sehr dicht aber schmal. Es liegt eine mikromechanische Verankerung der AAP zum Dentin vor in Form von „AAP Tags“ (Pfeile). Höhere Vergrößerungen zeigen die Dentintubuli, die unvollständig mit AAP Partikeln gefüllt sind. Originalvergrößerungen: 1000fach (a, b), 5000fach (c), 10.000fach (d, e).

HAP 1+ Clearfil Universal Bond Quick

Bruch

Die Aufnahmen der Bruchpräparate auf der Abbildung 4.101 zeigen homogene AAP Auflagerungen, die einen spaltfreien Verbund zum Dentin in Form einer schmalen, dichten Hybridzone und eine mikromechanische Verankerung im Sinne eines regelmäßigen Verzäpfungsmusters und einer Penetration in die Dentintubuli erkennen lassen.



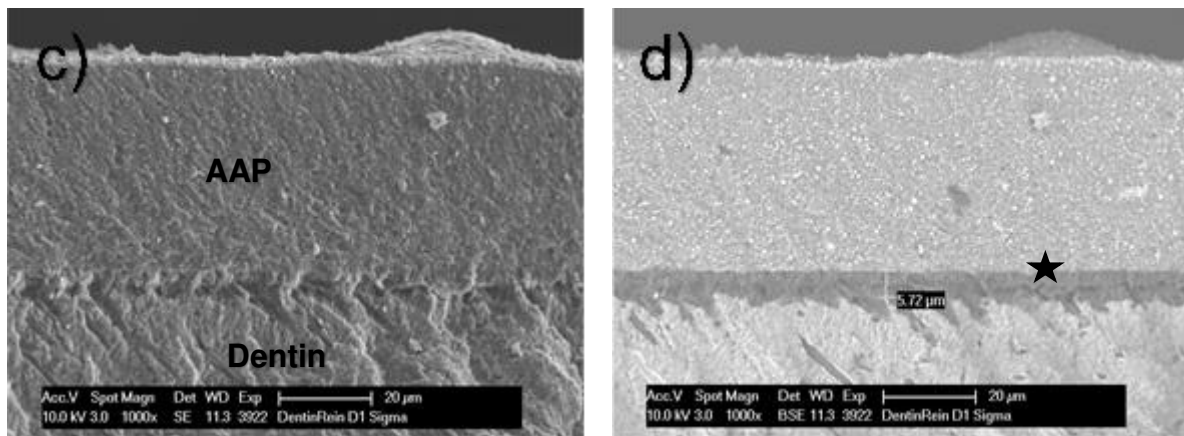


Abb. 4.101: REM SE, BSE Aufnahmen der Bruchpräparate a)-d): AAP aus HAP1 30 mg + Clearfil Universal Bond Quick 30 mg, konditioniert. Es sind homogene AAP Auflagerungen von gleichmäßiger Schichtstärke zu erkennen, die einen spaltfreien Verbund zur Dentinoberfläche aufweisen. Die mikromechanische Verankerung zeigt sich hierbei als regelmäßiges Verzapfungsmuster mit tief reichenden „AAP Tags“ (bis 24,8 μm) im Dentin (Kasten). Die intermediäre Zone scheint besonders dicht und von gleichmäßiger Breite (5,72 μm) (Sternchen). Originalvergrößerungen: 250fach (a), 1000fach (b, c, d).

Zusammenfassung Versuchsreihe 2

Die Aufnahmen der Bruchpräparate von reinen Dentinprüfkörpern zeigen ebenfalls einen spaltfreien Verbundbereich von AAP zum Dentin. Es bildet sich eine dichte aber schmale intermediäre Zone aus mit einer zapfenartigen, mikromechanischen Verankerung und einer Penetration der AAP in die Dentintubuli. Es entstehen homogene, gleichmäßig hohe AAP Auflagerungen und es sind keine Risse oder Brüche entlang den Prüfkörpern feststellbar.

4.4 Ergebnisse der EDX Analysen

4.4.1 Nachweis von Apatitmaterial

Anhand der Elementanalysen, die mittels EDX am Rasterelektronenmikroskop für alle Proben erstellt wurden, können die Elemente der Apatite in den Adhäsivapatitpasten eindeutig nachgewiesen werden. Folgende Referenzaufnahmen auf den Abbildungen 4.102, 4.103 und 4.104 zeigen die jeweiligen Apatitpartikel (Kalident, HAP 1 und FAP) mit den enthaltenen Elementen.

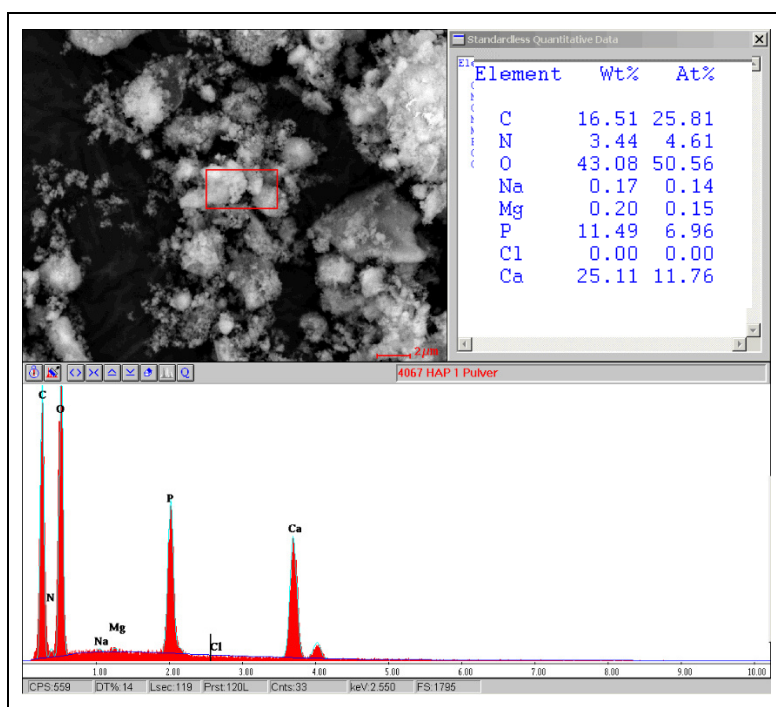


Abb. 4.102: EDX Analyse: Kalident von Kalichem, Originalvergrößerung: 5000fach

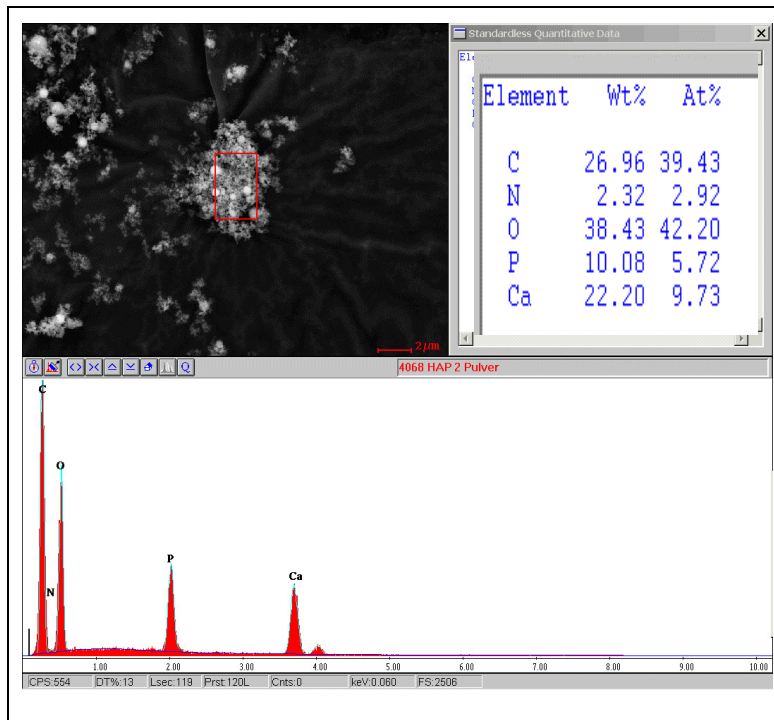


Abb. 4.103: EDX Analyse: HAP 1 von Sigma Aldrich, Originalvergrößerung: 5000fach

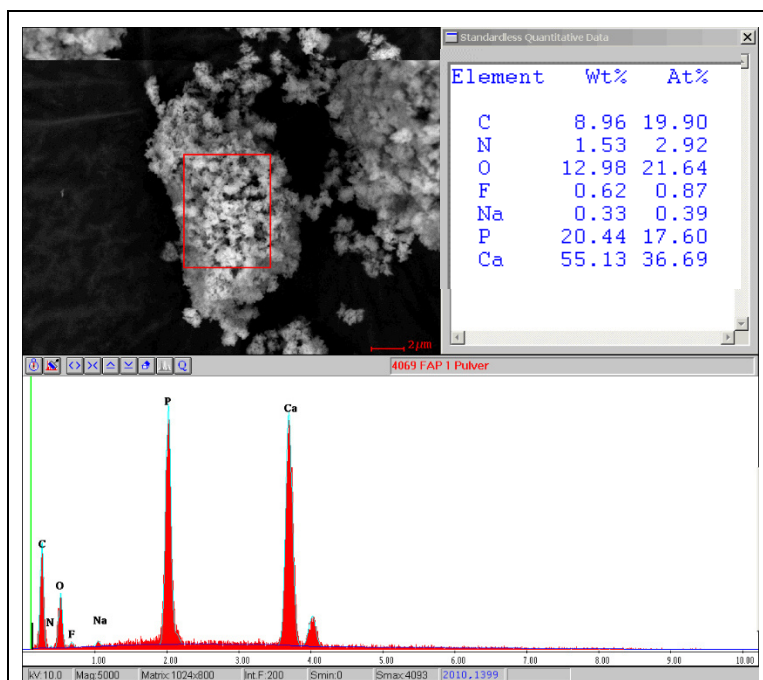


Abb. 4.104: EDX Analyse: FAP von S&C Polymers, Originalvergrößerung: 5000fach

Die Auswertung der in der Tabelle 4.1 beweist die Inkorporation der Apatitpartikel in die AAP und verifiziert damit quantitativ den Erfolg der Verbindung der beiden Bestandteile in einem neuartigen Material. (Werte <1 sind vernachlässigbar).

AAP Kombination	Mg	Si	P	Ca	Na	F
Kalident + Adhese Universal	0,7	3,9	12,77	24,25		0,23
Kalident + Scotchbond Universal	0,29	1,88	11,36	21		0,63
Kalident + Optibond eXTRa	0,22	4,72	9,87	18,9	0,69	.
Kalident + Clearfil Universal Bond Quick	0,42	2,69	12,42	22,01		
Sigma + Adhese Universal		1,63	13,64	24,75	0,22	
Sigma + Scotchbond Universal		3,37	12,84	23,55	0,08	
Sigma + Optibond eXTRa		3,15	12,7	23,92	0,38	
Sigma + Clearfil Universal Bond Quick		2,24	13,59	25,41	0,14	
FAP + Adhese Universal		1,9	13,12	24,86	0,67	3,39
FAP + Scotchbond Universal		4,3	10,98	20,18	0,84	3,26
FAP + Optibond eXTRa		3,21	10,21	19,31	0,75	3,36
FAP + Clearfil Universal Bond Quick		2,25	13,96	25,22	0,84	2,68

Tab. 4.1: Nachweis der anorganischen Zahnschmelzbestandteile in den AAP Kombinationen

Für alle AAP lassen sich quantitativ Silicium, Phosphat und Calcium nachweisen. Für die AAP mit FAP wurde zusätzlich Fluorid detektiert. Die einzelnen Kombinationen zeigen dabei geringfügige Unterschiede. Die Mittelwerte sowie die Standardabweichung wurden ermittelt und in den Tabelle 4.2 und 4.3 dargestellt.

	Si	P	Ca	F
M	2,94	12,28	22,78	3,17

Tab. 4.2: Mittelwerte der Messungen für Silicium, Phosphat, Calcium und Fluorid

	Si	P	Ca	F
s	1,01	1,36	2,38	0,33

Tab. 4.3: Standardabweichung der Messungen für Silicium, Phosphat, Calcium und Fluorid

4.4.2 Vergleich des Calcium-Phosphat Gehalts

Anhand der EDX Analysen ist der Anteil an Calcium und Phosphat in Gewichtsprozent (w%) für alle AAP Kombinationen gemessen worden. Die Werte für die AAP und den nativen Zahnschmelz präsentieren sich in der Tabelle 4.4 nachfolgend im direkten Vergleich.

AAP Kombination	AAP		Schmelz	
	Ca	P	Ca	P
Kalident + Adhese Universal	18,14	9,25	21,2	10,6
Kalident + Scotchbond Universal	22,97	11,65	33,58	16,69
Kalident + Optibond eXTRa	17,27	9,9	25,18	13,37
Kalident + Clearfil Universal Bond Quick	30,12	15,64	36,09	18,32
Sigma + Adhese Universal	25,1	13,71	29,79	16,13
Sigma + Scotchbond Universal	35,02	16,35	35,02	16,35

Sigma + Optibond eXTRa	23,3	12,72	30,77	16,81
Sigma + Clearfil Universal Bond Quick	25,13	13,3	33,16	17,08
FAP + Adhese Universal	20,23	11,11	31,08	15,37
FAP + Scotchbond Universal	21,7	12,12	29,49	15,26
FAP + Optibond eXTRa	18,07	9,9	29,78	14,97
FAP + Clearfil Universal Bond Quick	15,89	8,92	25,3	12,08

Tab. 4.4: Messungen des Calcium – Phosphat Gehaltes in (w%) für nativen Zahnschmelz und die AAP Kombinationen

Die Berechnungen der Mittelwerte und der Standardabweichungen in den Tabellen 4.5 und 4.6 und zeigen, dass der Mineralgehalt (Ca-P) der AAP eine große Ähnlichkeit zum nativen Zahnschmelz aufweist.

	Ca (AAP)	P (AAP)	Ca (Schmelz)	P (Schmelz)
M	22,74	12,05	30,04	15,25

Tab. 4.5: Mittelwerte für den Calcium- und Phosphatgehalt in den AAP Kombinationen und in nativem Zahnschmelz

	Ca (AAP)	P (AAP)	Ca (Schmelz)	P (Schmelz)
s	5,59	2,41	4,36	2,23

Tab. 4.6: Standardabweichung für die Werte des Calcium- und Phosphatgehaltes in den AAP Kombinationen und in nativem Zahnschmelz

5 Diskussion

5.1 Material und Methode

5.1.1 Prüfkörper

Die in der vorliegenden Studie verwendeten Prüfkörper stammen von extrahierten, humanen Zähnen der zweiten Dentition. Es wurden ausschließlich karies- und füllungsfreie Frontzähne, Molaren und Prämolaren des Ober- und Unterkiefers verwendet, denn kariöse Prozesse verursachen einen höheren Mineralisationsgrad und eine geringere Permeabilität der Zahnhartsubstanzen wodurch ein adhäsiver Verbund erschwert wird (Perdigao *et al.* 2010). Andere Zahnhartsubstanzdefekte, wie Abrasions- oder Attritionsspuren wurden makroskopisch ausgeschlossen. Alle Zähne stammen aus der Klinik für Zahnerhaltung, Parodontologie und präventive Zahnheilkunde des Universitätsklinikums des Saarlandes und wurden nach der Extraktion in 0,1%iger Thymollösung in lichtundurchlässigen Gläsern bei 4 °C gelagert. Der Zeitpunkt der Extraktion, eine Zuordnung zum Spender sowie der Zeitraum der Lagerung waren nicht nachvollziehbar und für die Interpretation der Studienergebnisse nicht relevant.

Die Prüfkörper wurden unter Laborbedingungen standardisiert hergestellt und bis zur Verwendung im Versuchsteil in 0,1%iger Thymollösung bei 4 °C in luftdicht verschlossenen Reaktionsgefäßen aufbewahrt. Der Zeitraum der Lagerung betrug, ausgehend von der Herstellung, nicht länger als drei Monate. Eine Beeinflussung der Ergebnisse durch eine verlängerte Lagerzeit wird für möglich gehalten (Söderholm 1991). Das gewählte Lagermedium kann die mechanischen Eigenschaften der Zahnhartsubstanzen beeinflussen (Aydin *et al.* 2015, de Wald 1997). In der vorliegenden Studie erfolgte jedoch keine weitere Untersuchung von Mikrohärtigkeit und Haftzugfestigkeit.

5.1.2 Herstellung der Bruchpräparate

An allen Prüfkörpern wurde eine Sollbruchstelle an der Dentin- oder Schmelzseite angebracht, um die spätere Herstellung der Bruchpräparate zu vereinfachen. Diese wurden manuell mit Handwerkszangen an der Sollbruchstelle gebrochen. Die dabei aufgebrachte Kraft war abhängig von Körpergröße, Gewicht sowie individueller Muskelkraft und stellt somit eine nicht sicher reproduzierbare Größe innerhalb der Untersuchungen dar. Das Vorliegen von feinen, makroskopisch nicht sichtbaren Schmelzrisen (z.B. durch Konkussion, Bruxismus,

Kompression durch Extraktionszangen) führte zu nicht vorhersagbaren, selten idealen Brüchen der Prüfkörper. Teilweise war die Beurteilung des Verbundbereiches im REM durch den schrägen Bruchkantenverlauf erschwert. Dennoch lässt sich die gewählte Methodik zur schmierschichtfreien Grenzflächendarstellung ohne Verpressen als Goldstandard beurteilen, der sich bereits in der Vorgängerstudie (Seidel 2016) bewährt hat und analog dazu verwendet wurde.

5.1.3 REM/EDX

Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung dient der präzisen, morphologischen Darstellung und Analyse von Zahnhartsubstanzen und Materialproben. Um eine Vergleichbarkeit zur Vorgängerstudie (Seidel 2016) zu erreichen, wurde auch in der vorliegenden *in vitro* Studie diese Methodik gewählt. Im Vordergrund der Untersuchungen stand zunächst die Herstellung von Adhäsivapatitpasten mit verschiedenen, bisher nicht verwendeten Universaladhäsiven, weshalb die EDX Analyse für die elementspezifische Charakterisierung der AAP zielführend war.

Da die frühen mikroskopischen Untersuchungen der Bruchaufnahmen starken Schwankungen unterlagen und EDX Analysen unmöglich machten, musste die Fixierung der Bruchstücke auf dem REM-Teller durch zusätzliche Klebestreifen erfolgen, die die Prüfkörper zirkulär stützen sollten. Dadurch konnten die Wanderungen der Prüfkörper im REM reduziert und eine gleichbleibende Bildqualität gewährleistet werden.

5.1.4 Konditionierung

Für Schmelz wird überwiegend ein besserer mikromechanischer Verbund durch vorausgehende Phosphorsäureätzung erreicht (Perdigao *et al.* 2000). Trotz der selbststützenden Eigenschaften der Universaladhäsive wird von Frankenberger *et al.* daher eine vorherige Ätzung des Zahnschmelzes empfohlen (Frankenberger *et al.* 2008, 2014). Aufgrund der Heterogenität ihres Volumengehaltes und der Struktur der sauren Monomeren in den kommerziellen Universaladhäsiven ist auch von einer großen Varianz bezüglich ihrer Ätzwirkung auszugehen (Pashley und Tay 2003, Yoshihara *et al.* 2018 a) Die Ergebnisse der vorliegenden Studie stützen diese Annahme.

Die polierten Oberflächen der Prüfkörper wurden mittels 37,5%iger Phosphorsäure konditioniert. In den ersten beiden Versuchsreihen wurde zum Vergleich auf eine vorherige Ätzung verzichtet. Die unkonditionierten Zahnoberflächen zeigen überwiegend eine Spaltbildung zwischen den Verbundzonen. Eine Ausnahme stellen hierbei die Präparate Scotchbond Universal und Clearfil Universal Bond Quick dar, bei denen ein spaltfreier Verbund der AAP zur Zahnoberfläche möglich ist. Die Varianz der Ätzwirkung der selbstätzenden Adhäsive führte auch in der Vorgängerstudie zu diesen Ergebnissen (Seidel 2016). Eine vorherige Phosphorsäureätzung wird jedoch notwendig, um einen besseren Verbund in Form einer Verzapfung zwischen den AAPs und den Zahnhartsubstanzen herzustellen.

Die Ergebnisse des zweiten Versuchsteils lassen an den unkonditionierten Dentinprüfkörpern keine Penetration der AAP in die Dentintubuli erkennen. Ursächlich hierfür könnte der Smear Layer sein, der aufgrund der fehlenden Konditionierung in den Tubuli verbleibt. Der Smear Layer wird durch vorherige Phosphorsäureätzung vollständig entfernt (Buonocore 1955, Van Meerbeek 1992). Er kann eine mangelhafte Haftung von adhäsiven Befestigungsmaterialien bewirken. Eine vorherige Anätzung der Dentinoberflächen führt hingegen zu einer Steigerung der Haftwerte des Adhäsivverbundes bei der Verwendung selbstätzenden Adhäsiven (Taschner *et al.* 2010, 2012).

In der Literatur werden bei der Anwendung von „self-etch“ Adhäsiven an Dentin kurze Ätzzeiten von 3 s empfohlen (Takamizawa *et al.* 2016, Stape *et al.* 2018). Durch vorheriges Ätzen entstehen längere Resin Tags und dichtere Hybridschichten (Wagner *et al.* 2014). Zudem scheint die Verbundfähigkeit nach Thermocycling nach vorheriger Ätzung höher zu sein (Stape *et al.* 2018). Zahlreiche weitergehende Studien zur Haftkraft von Universal Adhäsiven stellen durch zusätzliches Ätzen keine Auswirkungen auf die Mikroscherkraft fest. Es herrscht derzeit kein wissenschaftlicher Konsens über die vorherige Konditionierung bei der Anwendung von Universaladhäsiven, da diese sowohl im „self-etch“ als auch im „etch and rinse“ Modus erfolgreich verwendet werden können.

Anhand der Ergebnisse der vorliegenden Studie bewährt sich für Schmelz und Dentin eine unterschiedliche Ätzzeit im Versuchsprotokoll (30 s bzw. 10 s). Tsujimoto *et al.* untersuchten verschiedene Universaladhäsive auf nassem bzw. trockenem Schmelz und Dentin und stellten eine verbesserte mikromechanische Verankerung an den Zahnhartsubstanzen bei vorheriger Ätzung fest. Abhängig von der Oberflächenfeuchtigkeit zeigte sich für Dentin eine bessere Penetration der Tubuli. Es wurden sowohl Schmelz als auch Dentin jeweils für 15 s angeätzt, während in vorliegender Studie die Ätzzeit für Dentin auf 10 s reduziert wurde, um einen Kollaps des Kollagennetzwerkes und damit eine verminderte Permeabilität zu verhindern,

aber gleichzeitig eine suffiziente Entfernung des Smear Layers zu erzielen, damit die AAP in die Dentintubuli penetrieren kann.

5.1.5 Hydroxylapatite

Basierend auf den erfolgreichen Ergebnissen der vorausgegangenen Untersuchungen (Seidel 2016) wurden zwei gleiche Hydroxylapatitpulver verwendet: Kalident von Kalichem und FAP1 von S&C Polymers. In diese Studie wurde zusätzlich noch ein Nanohydroxylapatit von Sigma Aldrich eingeschlossen. Alle verwendeten Apatite zählen zu regenerativ hergestellten Nanohydroxylapatiten (Kalident, HAP von Sigma Aldrich) bzw. Nanofluorapatiten (FAP von S&C Polymers) und bestehen aus Calcium-Phosphat bzw. Calcium-Silikat. Das Nanofluorapatit hat aufgrund eines geringen Fluoridanteils eine andere chemische Zusammensetzung als die Nanohydroxylapatite. Alle Apatite liegen in Pulverform vor und unterscheiden sich durch ihre unterschiedliche Morphologie sowie ihre Partikelgröße (in nm). Dabei liegt Kalident von Kalichem als amorphes Nanohydroxylapatit vor. Die Form des Nanohydroxylapatits von Sigma Aldrich lässt sich als sphärisch beschreiben, wobei auch hier die einzelnen Kugeln deutliche Größenunterschiede aufweisen. Das einzige Nanofluorapatit besitzt ein stäbchen- bzw. nadelförmiges Aussehen. Alle verwendeten Apatite erweisen sich zur Herstellung von AAPs als geeignet. Die Partikel werden unabhängig von ihrer Größe homogen in die Adhäsivmatrix eingebunden und sind zur weitergehenden Penetration in die Schmelzmatrix fähig. Aufgrund der unterschiedlichen Morphologie und Größe der Apatitpartikel können in der vorliegenden Studie jedoch auch differenzierte Ergebnisse interpretiert werden. So scheinen die kleineren, gleichförmigeren Apatitpartikel (HAP von Sigma Aldrich und FAP von S&C Polymers) eine homogenere Verteilung in der AAP zu erreichen. Es ist auch eine ausgeprägte mikromechanische Verankerung zu beobachten. Dies entspricht den Beobachtungen die Kuitong *et al.* 2007 bezüglich der Härte (HV) von Zahnschmelz in verschiedenen remineralisierenden Lösungen beschrieben haben. Zudem wird mit dem sphärischen HAP eine zuverlässige Penetration in die Dentintubuli erreicht, was bei Kalident nicht beobachtet werden kann. Für FAP von S&C Polymers ist hier aufgrund der kleinen Partikelgröße und der Morphologie ein ähnlich erfolgreicher Verbund wie bei HAP von Sigma Aldrich zu erwarten.

5.1.6 Adhäsive

Zur Untersuchung funktionierender Adhäsivsysteme wurden kommerziell verfügbare Universaladhäsive ausgewählt.

Die Auswahl der Adhäsive richtete sich nach folgenden Kriterien: Dosierungsform, Mischbarkeit, Polymerisationsfähigkeit und chemische Zusammensetzung.

Alle Präparate sind in einer Flaschenform verfügbar, die eine Applikation von Tropfen zulässt. Eine Lichthärtung ist bei den Präparaten Adhese Universal, Scotchbond Universal, Optibond eXTRa, Clearfil Universal Bond Quick und G-Premio möglich.

In der Vorversuchsreihe wies das Präparat G-Premio für die Untersuchung ungünstige Eigenschaften auf. Es zeigte im Kontakt mit der Schmelzoberfläche des Prüfkörpers eine Austrocknung der Paste aufgrund der raschen Verdunstung des Lösungsmittels. Die AAP ließ sich mit dem Pinsel nur schwer über die gesamte Oberfläche auftragen. Weitergehend zeigte sich bereits bei der makroskopischen Betrachtung eine inhomogene Schicht mit größeren Präzipitaten an der Oberfläche. Die Interpretation der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und EDX Analysen waren nicht eindeutig, und es wurden daher keine weiteren Versuche mit G-Premio durchgeführt. Acetonhaltige Universaladhäsive eignen sich demnach weniger zur Herstellung von AAP als acetonfreie Adhäsivsysteme.

Auch die Präparate Futurabond U und Universal Bond 2 wurden bereits nach einigen Vorversuchen aufgrund der ungeeigneten Darreichungsform (Futurabond U), zu starker und schneller Verdunstung des Lösungsmittels (Universal Bond 2) sowie unzureichender Polymerisation aus weiteren Untersuchungen ausgeschlossen.

Drei der vier verwendeten Universaladhäsive enthalten das 10 MDP Monomer (Adhese Universal, Scotchbond Universal, Clearfil Universal Bond Quick). Bereits seit 20 Jahren unter dem Begriff „AD Concept“ bekannt, ist das 10 MDP Monomer durch die Carboxylketten seiner funktionellen Gruppen in der Lage eine ionische Bindung zum Calcium des natürlichen Hydroxylapatits einzugehen und einen dauerhaften Verbund zu den Zahnhartsubstanzen herzustellen (Yoshida *et al.* 2001, Carrilho *et al.* 2019).

Die Länge der Carboxylketten steht in linearer Abhängigkeit zur Polymerisationsqualität und den mechanischen Eigenschaften der Verbundflächen. Längere Carboxylketten bedeuten ein höheres E-Modul an den Grenzflächen, was in einer schlechteren Polymerisationsfähigkeit resultiert (Feitosa *et al.* 2014). Über die Kettenlänge der 10 MDP Monomere in den hier verwendeten Adhäsiven lässt sich anhand der Herstellerinformationen und Sicherheitsdatenblätter keine Aussage treffen, so dass der oben beschriebene Zusammenhang in dieser Studie nicht nachvollzogen werden konnte.

Die Mehrheit der Adhäsive hat einen ähnlichen, eher milden pH-Wert (Clearfil Universal Bond Quick 2,3, Adhese Universal-2,5, Scotchbond Universal-2,7). Je kleiner der pH-Wert einer sauren Lösung ist, desto stärker ist ihre Ätzwirkung (Boeck 2020). In einem aktuellen

Review über 10 MDP-haltige Adhäsive wird beschrieben, dass milde und ultramilde Universaladhäsive eine Interaktion zum Hydroxylapatit herstellen können, jedoch nur die Adhäsive mit einem höheren pH-Wert zur Ausbildung von „Resin Tags“ führen. Der Anteil von Wasser und Ethanol, als Bestandteile der Adhäsivflüssigkeiten, soll sogar einen größeren Einfluss auf das Dentinbonding ausüben, als der pH-Wert. So werden der Grad der Smear-Layer-Entfernung durch die Wasserkonzentration und die Dissoziation der Phosphatgruppen vom 10 MDP durch die Ethanolkonzentration limitiert (Carrilho *et al.* 2019).

Optibond eXTRa enthält als einziges Adhäsivsystem nicht klassisch ein 10 MDP Monomer, sondern ein GPDM-Monomer. Laut Herstellerangaben soll es wie 10 MDP wirken (Kerr Corporation® 2020) und zählt zu den neuesten Entwicklungen in der Adhäsivtechnik (IDS 2019). Im Vergleich zu 10 MDP besteht weniger Kenntnis über den genauen Bindungsmechanismus von GPDM (Van Meerbeek *et al.* 2018): So ist GPDM zwar auch in der Lage HAP zu adsorbieren und am Dentin einen Hybridlayer mit exponierten Kollagenfibrillen auszubilden, jedoch entsteht dabei kein stabiles Calciumsalz und ein, im Vergleich zum 10 MDP eher schwacher Verbund. Zudem ließ sich GPDM mit Wasser auswaschen. Die Autoren postulieren folglich, dass ein Einsatz bei vorheriger Ätzung (etch-and-rinse Adhäsivtechnik) zu bevorzugen ist (Yoshihara *et al.* 2018 b). Eine hohe Ätzwirkung von GPDM-Monomeren in milden self-etch-Adhäsiven wurde bisher nur für „bur cut enamel“ nachgewiesen (Hoshika *et al.* 2018). Neuere Untersuchungen von Optibond eXTRa an Dentin weisen auf hohe Haftkräfte an der adhäsiven Grenzschicht hin (Wang *et al.* 2017).

Weiterhin enthalten die meisten Adhäsive HEMA zu einem unterschiedlichen Anteil: Adhese Universal (10-25%), Optibond eXTRa (10-30%) und Clearfil Universal Bond Quick (2,5 - 10%). Sie enthalten damit weniger HEMA als die von Seidel (2016) verwendeten Adhäsive. Es existieren viele Studien, die eine Interaktion zwischen HEMA und 10 MDP untersuchen und nachweisen, dass das Nanolayering zwischen 10 MDP und den Zahnhartsubstanzen in Anwesenheit von HEMA inhibiert wird und beide Substanzen in Lösung zur Ausbildung von MDP-HEMA-Aggregaten führen (Zhou *et al.* 2019). Die wissenschaftliche Debatte um den Vorzug der HEMA-freien oder HEMA-enthaltenden Adhäsive ist anhaltend und hat bisher keinen Konsens ergeben. Anhand der in der Studie gewonnenen Ergebnisse, kann diese Interaktion nicht beschrieben werden. Sowohl die HEMA- und 10 MDP-haltigen als auch die HEMA-freien und 10 MDP-haltigen Präparate führen zu ähnlichen Ergebnissen hinsichtlich der Morphologie der Pasten und der Herstellung eines mikromechanischen und chemischen Verbundes zur Zahnhartsubstanz.

5.1.7 Mengenbestimmung

Um eine reproduzierbare Flüssigkeitsmenge im Versuchsprotokoll zu verwenden, wurde nach mehrfachen Vorversuchen aus den Flaschen eine definierte Menge abgewogen. In den Bemühungen eine möglichst standardisierte, messbare Methodik zu verwenden, stellte sich eine Schwierigkeit hinsichtlich der verschiedenen Masseneigenschaften dar. Obwohl es gelang eine reproduzierbare Menge Flüssigkeit abzuwiegen, bleibt das Gewicht als physikalische Größe zur Beschreibung einer flüssigen Menge weniger geeignet, da diese in ihrem Volumen und ihrer Dichte variiert und damit das Molekulargewicht entscheidend beeinflusst.

$$m = \rho \cdot v$$

m = Masse, ρ = Dichte, v = Volumen

Aufgrund der gewählten Methode zur Bestimmung der Pulver- und Flüssigkeitsmengen sind in der vorliegenden Studie Messfehler und Schwankungen nicht auszuschließen, jedoch vernachlässigbar klein.

5.1.8 Applikationsform

Die erstmalige Applikation der AAP erfolgte in vorliegender Studie mittels Pinsel. Die ersten Ergebnisse der REM-Untersuchungen wiesen eine ungleichmäßig hohe, unebene Oberfläche auf. Die AAP mit HAP1 von Sigma Aldrich zeigten deutliche Herauslösungen der kugelförmigen Nanopartikel. Für den gescheiterten Verbund einzelner Partikel in der Matrix könnte eine unvollständige Polymerisation verantwortlich sein. Es wäre denkbar, dass die Wellenlänge der LED-Lampe für hohe AAP Schichten unzureichend war. Ähnliche Studien belegen dies für die Lichthärtung von Kompositmaterialien (Braga *et al.* 2005).

Daher wurden alternative Applikationsformen gesucht. Die Kombination von Microbrush und Heidemannspatel zeigte zufriedenstellende Ergebnisse und war fähig eine glatte Oberfläche und gleichmäßige Schichtstärke der generierten Paste zu gewährleisten. Folglich konnte die Auslösung von HAP1 Nanopartikeln wesentlich verringert werden. Der einmassierende Effekt mittels Microbrush führte zu deutlicheren Verzäpfungsmustern im Verbundbereich von Paste und Zahnschmelz. Der positive Einfluss auf den Verbund von Adhäsiven an den Zahnhartsubstanzen durch eine einmassierende Applikationstechnik und eine verlängerte Einwirk-

zeit wird durch aktuelle *in vitro* Studien belegt (Moritake *et al.* 2019, Cardenas *et al.* 2019, Carrilho *et al.* 2019).

5.2 Ergebnisse Versuchsteil 1: Adhäsivapatitpasten auf Schmelzprüfkörpern

Innerhalb der Forschungsentwicklungen der Nanotechnologie gelingt es zunehmend synthetische Hydroxylapatitpasten zu generieren, welche chemisch und mikromorphologisch eine große Ähnlichkeit zu humanem Zahnschmelz aufweisen. (Li *et al.* 2008, Roveri *et al.* 2009, Yamagishi *et al.* 2005, Onuma *et al.* 2005, Wang *et al.* 2012, Souza *et al.* 2015, Tian *et al.* 2016, Vijayasankari 2019, Zhang *et al.* 2019). Synthetische Adhäsivapatitpasten wurden erstmalig 2016 hergestellt und an Zahnschmelz untersucht.

Die vorliegende *in vitro* Studie konnte die wesentlichen Ergebnisse aus den vorhergehenden Untersuchungen von Seidel (2016) zu Adhäsivapatitpasten bestätigen. Darüber hinaus ist aufgrund der optimierten Methodik eine deutliche Verbesserung hinsichtlich der Morphologie der AAP und der Herstellung eines reproduzierbaren Verbundes an humanem Zahnschmelz gegenüber der Vorgängerstudie erfolgt.

Anhand der Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen des ersten Versuchsteils gelingt der Beweis einer Mischbarkeit der Apatite mit vier verschiedenen Universaladhäsiven zu einer homogenen, applizierbaren Paste. Mithilfe der EDX-Analysen können die einzelnen Apatitbestandteile eindeutig in der AAP nachgewiesen werden. Morphologisch erinnern die AAP stark an die Kristallstruktur des Schmelzes. Die gute Mischbarkeit der Nanohydroxylapatitpartikel mit den Adhäsivflüssigkeiten führt zu homogenen Präzipitatschichten, die nur anhand von BSE-Aufnahmen in der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung vom nativen Zahnschmelz unterschieden werden können.

Ferner lässt sich eindeutig ein Verbund der neuartigen Adhäsivapatitpasten zu humanem Zahnschmelz nachweisen. Mehrfache, reproduzierbare *in vitro* Versuchsreihen zeigen anhand von zwölf verschiedenen Kombinationen aus drei synthetischen Hydroxylapatiten und vier Universaladhäsiven ein Verzäpfungsmuster in der Verbundzone, welches, auch nach verschiedenen Oberflächenbearbeitungen, stabil bleibt. Zusätzlich zu der nachweisbaren mikromechanischen Verankerung, die mit den Verankerungs- und Adhäsionsphänomenen der kon-

ventionellen Füllungstechnik vergleichbar zu sein scheinen, lassen die vorliegenden Ergebnisse ebenfalls die Interpretation einer chemischen Bindungsfähigkeit zu.

Die Oberflächenglätte der AAP wird durch die Wahl des Nanohydroxylapatitpulvers beeinflusst. Kalident besteht aus amorphen Nanoapatitpartikeln, die stark in ihrer Größe variieren. Es erzeugt die rausten AAP Oberflächen. HAP1 von Sigma Aldrich, ein kugelförmiges, und FAP, ein stäbchenförmiges Nanohydroxylapatit führen zu einem glatteren Erscheinungsbild, was vermutlich auf die geringere Partikelgröße zurückzuführen ist.

Die Verbundzonen hingegen zeigen keine Beeinflussung im Hinblick auf die Wahl des Nanohydroxylapatits. Alle hergestellten AAP-Pasten führen zu einem reproduzierbaren, stabilen Verbund mit einer regelmäßigen Verzäpfung im geätzten Schmelzbereich. Für jedes Adhäsiv kann ein charakteristisches Zapfenmuster beschrieben werden. So bilden die AAP mit Adhese Universal und Clearfil Universal Bond Quick schmale, tiefe Zapfen, wohingegen das Zapfenmuster der AAP mit Optibond eXTRa und Scotchbond Universal eher breit und kürzer erscheint. Die Tiefe des Musters hat in anderen Studien einen konkreten Einfluss auf die Haftkraft (Van Meerbeek, 2012). Über eine Vergleichbarkeit zur vorliegenden Studie kann keine Aussage getroffen werden, da neben den deskriptiven Kriterien zur Auswertung keine ausreichenden Messwerte der Zapfen vorliegen.

5.2.1 Thermocycling

Nach 3000 Zyklen Thermocycling lassen sich vorwiegend Oberflächenveränderungen der Pasten mit Kalident first feststellen. Es zeigen sich über den gesamten Prüfkörper hinweg, feine vertikale und horizontale Risse, die sich jedoch nur im oberflächlichen Pastenanteil ausbreiten. Inwiefern dieses Risswachstum durch zyklische Spannungswechsel während des Thermocycling oder aufgrund von Austrocknungserscheinungen infolge der Rasterelektronenmikroskopie gefördert wurde, lässt sich nicht sicher beurteilen. Das Ergebnis der Oberflächenanalyse der Kombination aus Kalident und Optibond eXTRa ist am ehesten als regelrechte Auswaschung von Pastenmaterial durch hydrothermische Effekte zu interpretieren. Das Auftreten von Mikrorissen und Mikroporen zeigt sich in den Versuchsreihen 1 und 2. Der stärksten Beeinflussung durch Thermocycling scheint in der zweiten Versuchsreihe ebenfalls die AAP mit Optibond eXTRa zu unterliegen. Die Aufnahmen zeigen eine sehr rissige Oberfläche. Schlussfolgernd zeigt sich das 10 MDP Monomer im Vergleich zum GPDM-Monomer nach 3000 Zyklen Thermocycling am stabilsten, was auch den Schlussfolgerungen von Wang

et al. entspricht, die einen Vorteil von Scotchbond Universal gegenüber Optibond eXTRa nach 5000 Zyklen Thermocycling feststellten. Als ursächlich wird hierfür die hohe Hydrophilie von Optibond eXTRa vermutet (Wang *et al.* 2017). Zudem wurde für 10 MDP bereits 2011 von Van Meerbeek *et al.* nachgewiesen, dass die 10 MDP Salze stabil gegenüber hydrolytischer Degradation sind.

In der dritten Versuchsreihe mit FAP 1 werden deutlich weniger Anzeichen thermischer Beanspruchung auf der Oberfläche sichtbar. Die Pasten zeigen wenig morphologische Unterschiede zur Prüfkörpergruppe ohne Thermocycling. Lediglich die Kombination aus FAP 1 und Clearfil Universal Bond Quick zeigt eine rissige Oberfläche.

Die Betrachtung der Bruchprüfkörper zeigt für alle Pasten stabile, mikroskopisch sichtbare Auflagerungen sowie eine widerstandsfähige Verzapfung in der Verbundzone. In allen Versuchsreihen sind kohäsive Rissbildungen sowohl innerhalb der Pastenanteile als auch durch die Schmelzanteile hinweg zu erkennen. Hierfür könnten zum einen, durch das Thermocycling entstandene, Spannungen in den aufgelagerten Schichten verantwortlich sein, zum anderen die durch Vakuum verursachte, starke Austrocknung während der Kohlenstoffbedampfung und der Betrachtung im Rasterelektronenmikroskop. Zudem kann durch variable, manuelle Krafteinwirkung bei der Herstellung der Bruchpräparate das Risswachstum negativ beeinflusst werden. Darüber hinaus scheinen auch die verschiedenen Schichtstärken eine Rolle zu spielen, da ein unregelmäßiges Pastenrelief zu stärkeren Brüchen und Auslösung von instabilen Nanopartikeln führte.

Eine sichere Polymerisation ist nur bis zu einer gewissen Schichtstärke möglich (Braga *et al.* 2005). Für die Interpretation der Versuchsergebnisse bedeutet dies, dass es im Bereich hoher Schichtstärken zu einer unvollständigen Polymerisation gekommen sein könnte und folglich leichter zu einer Ablösung in Form von Spalten und Rissen. Zur Eingrenzung dieses Einflusses wurde jedoch nach den ersten Versuchsreihen das Versuchsprotokoll bezüglich der Applikationsform abgeändert, um gleichmäßigere, näherungsweise glatte Schichten zu gewährleisten. Hierdurch konnten die beschriebenen, unerwünschten Effekte reduziert werden. Eine Quantifizierung dieser Ergebnisse ist mit den vorliegenden EDX-Analysen nicht möglich.

5.2.2 Säuretoleranztest, Politur, Airscaling (SPA)

Neben dem Thermocycling erfolgte eine mechanische Bearbeitung der Oberflächen mittels Silikonpolierer und Airscaler. Außerdem wurde eine Säuretoleranztestung durchgeführt. Dazu

wurde die Prüfkörperoberfläche in drei Zonen unterteilt und zur Orientierung markiert (s. Kapitel 3: Material & Methoden, Abb. 3.6). Die gewählte Methode erwies sich als schwierig für die Beurteilung der Bruchaufnahmen, da die Prüfkörper teilweise nicht ideal gebrochen wurden. Die Betrachtung der Bruchprüfkörper spielt jedoch eine untergeordnete Rolle, da bezüglich der Oberflächenanalyse aussagekräftigere Interpretationen möglich sind.

Die Ergebnisse nach Politur beweisen eindrucksvoll, dass eine Oberflächenglättung des Pastenmaterials möglich ist, ohne den Verbund zum Zahnschmelz zu beeinflussen. Es entsteht ein messbarer Substanzverlust, der in Folgestudien zu untersuchen wäre.

Die Ergebnisse der einzelnen AAP-Kombinationen nach Politur fallen unterschiedlich aus und lassen eine Wertung zu:

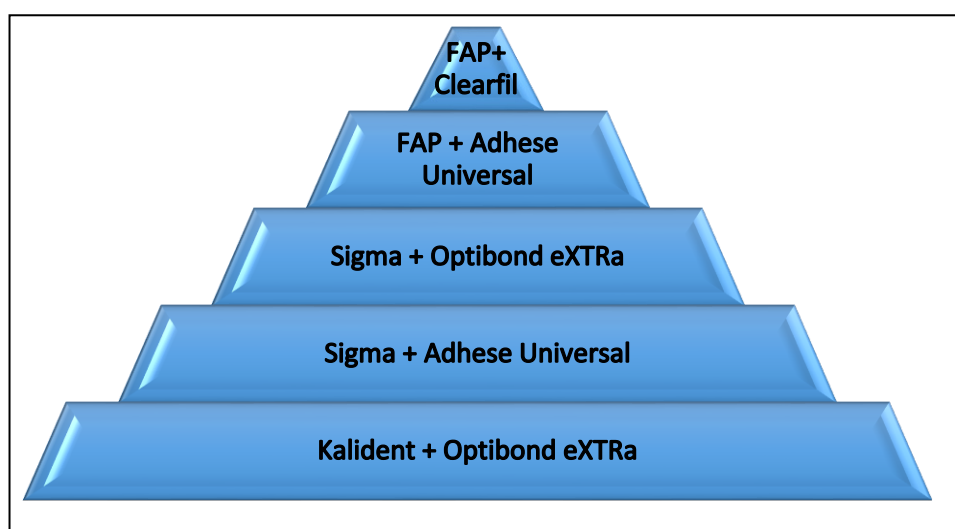


Abb. 5.1: Bewertung der Polierbarkeit der AAP Kombinationen, absteigende Wertung von oben nach unten (oben: sehr glatt = eher gut, unten: rau = eher schlecht).

Die Bearbeitung mittels Airscaler führt in keinem Fall zu einer Absprengung von AAP-Material, sondern eher zu unregelmäßigen Auflagerungen auf der Oberfläche. Die Pasten wirken inhomogen und aufgelockert, teilweise aufgebrochen mit sichtbaren einzelnen Nanopartikeln auf der Oberfläche. Die Bruchaufnahmen zeigen keine Beeinflussung der Verbundzone und des Verzäpfungsmusters. Die AAP-Kombinationen zeigen auch hier eine große Varianz, die rein deskriptiv erfasst werden kann.

Nach dem Säuretoleranztest fällt bei der Betrachtung der Aufnahmen der ersten Versuchsreihe ein eindeutiges Ätzmuster auf der Oberfläche aller Prüfkörper auf, wobei sich die Ausprä-

gungen hierbei je nach Kombination unterscheiden. In Verbindung mit Kalident und Adhese Universal sowie Clearfil Universal Bond Quick zeigt sich die Matrix der Paste weniger beeinflusst von der Säure, wohingegen einzelne Nano-Apatitpartikel herausgelöst scheinen. Bei den Präparaten Scotchbond Universal und Optibond eXTRa hingegen findet eher eine Auflösung der Matrix statt, während sich die Füllpartikel als säuretolerant herausstellen. Anders stellen sich die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe dar. Hierbei zeigen die Kombinationen aus HAP1 und Scotchbond Universal sowie Optibond eXTRa eine erhöhte Säuretoleranz, während HAP1 und Adhese Universal sowie Clearfil Universal Bond Quick einen größeren Einfluss auf der Oberfläche nach der Ätzung zeigen.

Drei AAPs der dritten Versuchsreihe zeigen eine Auflockerung und partielle Auflösung der Matrix, während die Kombination aus FAP1 und Optibond eXTRa die stabilsten Ergebnisse nach Säuretoleranztestung zeigt. Die erhöhte Säureresistenz von FAP hängt vermutlich mit dem Fluoridanteil des fluoridierten Nanohydroxylapatits und der Adhäsive zusammen. Wissenschaftlich weitgehend erforscht und belegt führt Fluorid zu einer Steigerung der Schmelzhärtewerte und wirkt kariesprotektiv (Hellwig 2013). Auch für FAP konnte in jüngsten Studien ein präventiver Effekt nachgewiesen werden (Demitto *et al.* 2019, Thimmaiah *et al.* 2019, Soares *et al.* 2018). Zudem enthalten Optibond eXTRa und Clearfil Universal Bond Quick als einzige der ausgewählten Adhäsive Natriumfluorid.

Die Bruchaufnahmen zeigen generell eine geringe Beeinflussung im Bereich der Verbundzonen infolge der Oberflächenbearbeitungen. Nur in der zweiten Versuchsreihe fällt auf, dass nach dem Säuretoleranztest in den obersten Schichten der Auflagerungen auffallend viele Nanopartikel herausgelöst wurden – dieser Effekt lässt zur Tiefe hin nach. Aufgrund der bisherigen Ergebnisse kann eine hohe Stabilität der Verbundzone der AAP festgestellt werden. Daher lässt sich die größte Widerstandskraft der Adhäsivapatitpasten in der mikromechanischen Verankerung vermuten, was die verminderte Säurewirkung in diesem Bereich erklären könnte. Ferner könnte die gewählte Ätzzeit zu kurz sein, um eine Ätzwirkung in den basalen Pastenanteilen zu erreichen. (Zhafar *et al.* 2015). Diese These wird weiterhin von den Ergebnissen der nachträglichen Untersuchungen der Säuretoleranz an den Schmelzoberflächen und Schmelzbruchflächen gestützt. Denn hierbei ist nach Verdopplung der Ätzzeit eine erstmalige negative Beeinflussung der Verbundzone festzustellen. Es kommt zur Auflösung der Verankerungszapfen bei weiterhin spaltfreiem Verbund und zur Herauslösung von Nanohydroxylapatitpartikeln im Bereich der Ätzzone. Nach Verdopplung der Politurzeit und Verdopplung der Ätzzeit ist auf der Oberfläche kein AAP Material nachweisbar. Die REM-Untersuchungen

zeigen, entgegen der vorherigen Bewertung, auf allen Prüfkörpern freigelegte Schmelzkristalle. Bei der Kombination HAP1 und Optibond eXTRa sind vereinzelt, große (>900 nm) Nano-hydroxylapatitpartikel zu sehen.

5.3 Ergebnisse Versuchsteil 2: Adhäsivapatitpasten auf Dentinprüfkörpern

Analog zu den Versuchen an humanem Zahnschmelz wurde eine Versuchsreihe an humanen Dentinprüfkörpern durchgeführt. Die ersten Ergebnisse mit Kalident entsprachen dabei nicht den Vorhersagen, die Melo *et al.* (2013) bezüglich einer Ausbildung von „Resin Tags“ in ihrer Studie trafen. Vergleichbar mit den Schmelzversuchsreihen entstanden sehr homogene, gleichmäßig starke, am Dentin haftende Auflagerungen. Die Oberflächen präsentierten sich annähernd glatt und homogen, es bestand praktisch kein Unterschied zu den Oberflächen der Schmelzprüfkörper. Bei Betrachtung der Bruchpräparate stellt sich eine eindeutige Verbundzone dar, die jedoch, anders als in der Schmelzversuchsreihe, eher als eine Intermediärzone zu interpretieren ist und sich sowohl mittels SE als auch BSE kontrastreich darstellen lässt. In die Hybridschicht ragen Fibrillengeflechte hinein, was vor allem bei Verwendung der Präparate Clearfil Universal Bond Quick und Optibond eXTRa beobachtet werden kann. Am ehesten sind diese Fasern als eine Verbindung zwischen dem Adhäsivmaterial, welches über die Verbundzone ins Dentin penetriert ist, und dem durch die Säureätzung freigelegten Kollagenfibrillengeflecht des Dentins zu verstehen. Diese Beobachtungen ähneln denen aus den Untersuchungen von „self-etch“-Adhäsiven an Dentin (Nikaido *et al.* 2011), bei denen ebenfalls eine Hybridschicht nachgewiesen wurde, die sich ferner als besonders säureresistent herausstellt. Als „Super Dentin“ deklariert zeigt es den Einfluss von selbststützenden Adhäsivsystemen, während in vorliegender Studie die AAP eine vergleichbare Hybridschicht an Dentin ausbilden können.

Das Vorliegen eines Verankerungsmusters ließ sich anhand der ersten mikroskopischen Betrachtungen der Hybridschichten auch unter hohen Vergrößerungen nicht eindeutig beurteilen. Vorstellbar wäre, dass bei der Herstellung der Bruchpräparate Pastenmaterial aus dem Bereich der Intermediärschicht herausgelöst wurde oder gar der Verbund dem Bruchvorgang nicht standhielt. Im Gegensatz zur Studie von Melo *et al.* (2013) wurden die Prüfkörper zur Betrachtung der Grenzflächen gebrochen und nicht longitudinal geschnitten, weshalb diesbezüglich keine ähnliche Beeinflussung beschrieben wird.

Um Verfälschungen auszuschließen, die beim Brechen der Prüfkörper entstanden sein könnten, wurden die Bruchpräparate in einem Nachversuch erneut poliert und untersucht. Bei der Betrachtung der Aufnahmen der Bruchpräparate entstehen hierbei eindeutige BSE-Aufnahmen, die in der vorliegenden Hybridzone eine deutliche Verankerung zwischen Pastenmaterial und Dentinoberfläche zeigen. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Schmelzversuchsreihe ist die Verzapfung flacher und unregelmäßig verteilt – es liegt kein Muster vor. Da Kalident first von allen verwendeten Hydroxylapatiten die größten Partikel enthält, sollte eine erwartungsgemäße Penetration der Dentintubuli durch Nanohydroxylapatit- und Adhäsivmaterial mit HAP1 von Sigma Aldrich und FAP1 am ehesten gelingen.

Nachfolgende Versuche mit HAP1 von Sigma Aldrich konnten diese Vorhersagen erfüllen. Es gelang erstmalig mit den Adhäsivapatitpasten eine mikromechanische Verankerung in Form von „AAP Tags“ am Dentin herzustellen, was auf der Abbildung 5.2 schematisch dargestellt wird. Mittels BSE-Detektion ließen sich deutlich die charakteristischen, kugelförmigen Nanopartikel des Apatits von Sigma Aldrich in den Dentintubuli nachweisen. Damit können vergleichbare Beobachtungen, wie die von Melo *et al.* (2013) für N-ACP, durch die vorliegende Studie anhand von n-HAP beschrieben werden.

Bei Betrachtung der Bruchprüfkörper fallen Risse und Bruchspalten im Bereich der Verbundzone auf, teilweise scheinen die Auflagerungen von dem Material in den Dentintubuli abgesprengt zu sein. Ein möglicher Grund für diese Erscheinung könnte erneut die Manipulation beim Brechvorgang oder Austrocknungsprozesse im Vakuum sein. Denkbar wäre jedoch auch eine Einflussnahme durch die Herstellung der Dentinprüfkörper. Diese erfolgte analog zur Herstellung der Schmelzprüfkörper: basal verblieb an jedem Prüfkörper eine dünne Restschicht von Schmelz. Durch die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der beiden Zahnhartsubstanzen könnte es im Zusammenhang mit der Lichtpolymerisation und der folgenden Dehydratation im Hochvakuum des REM zu einer Schrumpfung des Dentins gekommen sein (aufgrund eines höheren organischen Anteils und mehr Wasser), was in der Betrachtung der Bruchpräparate folglich in einer zweifachen Ablösung, zum einen der Verbundschicht vom Dentin, zum anderen des Dentins vom Schmelzanteil resultierte.

Aus der Interpretation dieser vorgestellten Ergebnisse wurde die Herstellung der Dentinprüfkörper zugunsten eines Prüfkörpers, welcher rein aus Dentin besteht, geändert.

Da sich bezüglich der Dentinversuche eindeutig Optibond eXTRa und Clearfil Universal Bond Quick als besonders geeignet herausgestellt haben, wurden diese Präparate für einen weiteren Nachversuch verwendet. Auch die Studien von Wang *et al.* wiesen für Optibond

eXTRa Resin Tags zwischen 15-30 μm an Dentin nach, was auf den höheren Polymerisierungsgrad von GPDM zurückzuführen ist (Wang *et al.* 2017).

Es zeigte sich, dass mittels der Weiterentwicklung der Dentinprüfkörper ein Ablösen der Intermediärschicht vom Dentin weitgehend vermieden werden kann. Zudem scheint eine höhere Anzahl an Dentintubuli mit AAP gefüllt zu sein. Weitergehend legen die Ergebnisse aus den Versuchsreihen an Dentin die Vermutung nahe, dass die Größe der Nanopartikel entscheidend für die Füllung der Dentintubuli ist. So erreichen die AAP mit HAP1 von Sigma Aldrich ($<200\text{nm}$) eine zuverlässigere Penetration als die AAP mit Kalident. Ein ähnlicher Erfolg lässt sich für FAP vermuten, was in vorliegender Studie nicht untersucht wurde, um den bereits komplexen Datensatz überschaubar zu halten.

Die Penetration von Adhäsivflüssigkeit in oberflächlichem Dentin stellt nach Sofan *et al.* den Hauptfaktor für einen Verbund dar – je mehr tieferliegende Dentintubuli infiltriert werden, desto stärker werden die Haftkräfte (Sofan *et al.* 2017). Gleichzeitig herrscht aufgrund einer größeren Anzahl an Dentintubuli ein feuchteres Milieu, was das Bonding wiederum erschwert (Perdigao *et al.* 2014). Nach diesen Erkenntnissen könnte eine ähnliche Schmelzprüfkörperherstellung zu stabileren AAP führen, deren Härtewerte in Folgeuntersuchungen vermutlich höher sein würden.

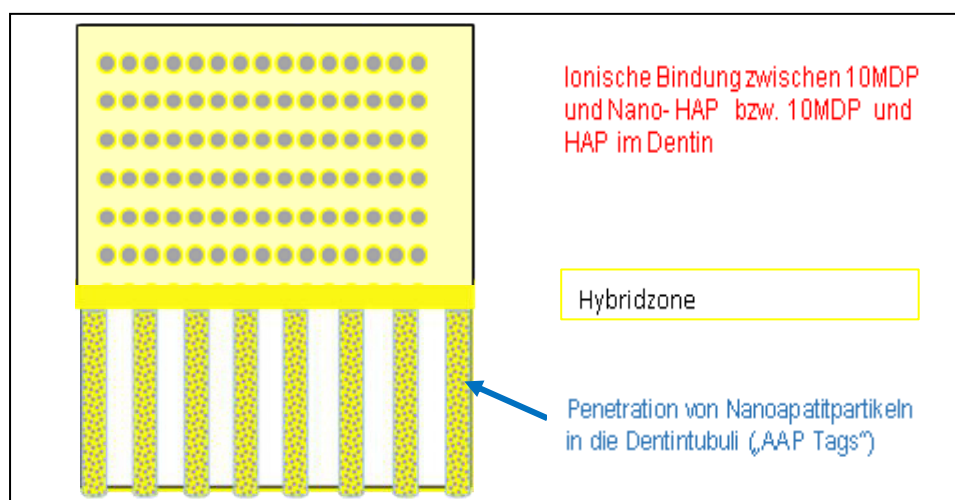


Abb. 5.2: Schematische Darstellung des Verbundmechanismus von Adhäsivapaptpasten an Dentin

5.4 Schlussfolgerung und Ausblick

Mit der vorliegenden *in vitro* Studie ist die Entwicklung eines neuartigen Materials gelungen, das aus synthetischem Nanohydroxylapatitpulver und Universaladhäsiv besteht und neben der chemischen Bindungsfähigkeit auch einen mikromechanischen Verbund zum humanen Zahnschmelz eingehen kann. Weitergehend konnte erstmalig ein vergleichbarer mikromechani-

scher Verbund zum humanen Dentin hergestellt werden. Die Pasten stellten sich als polierfähig und gegenüber dem Einfluss von Thermocycling, Säureeinwirkung und Schallbearbeitung als stabil und abrasionsbeständig heraus. Obwohl alle AAP saure Monomere (10 MDP oder GPDM) enthalten, unterscheiden sie sich darüber hinaus in ihrer chemischen Zusammensetzung und zeigen in der einzelnen Anwendung eine größere Varianz als angenommen, was anhand der Tabelle 5.1 nachvollziehbar ist. Zu einem ähnlichen Resümee kamen Papadogiannis *et al.* (2019), als sie die Eigenschaften von verschiedenen Universaladhäsiven (u.A. Adhese Universal, Clearfil Universal Bond Quick, Scotchbond Universal) und deren Interaktion mit Dentin untersuchten.

Eine Regeneration von humanem Zahnschmelz ist anhand der vorliegenden Untersuchungen nicht möglich. Doch es sind sehr gute Voraussetzungen für die Innovation eines synthetischen, bioaktiven Hybridwerkstoffes entstanden, mit dem Potenzial eine dauerhafte, stabile Verankerung eines zahnschmelzähnlichen Materials an den menschlichen Zahnhartsubstanzen zu ermöglichen.

Inwiefern ein klinischer Einsatz möglich wäre, bleibt abhängig von weiterführenden Untersuchungen. Denkbar wäre, dass zunächst *in vitro* und später auch *in vivo* Studien die hier vorgestellte Form einer Paste als Material für Unterfüllungen in tiefen Kavitäten oder zum Schutz freiliegender Zahnhälse untersuchen könnten.

Dabei sollte im Rahmen der Anwendung auf vitalem Dentin vor allem auch der Einfluss auf die Zahnpulpa untersucht werden. So scheint bei den verwendeten Adhäsivkomponenten HEMA, BISGMA, GPDM und 10 MDP *in vitro* eine Diffusion durch Dentin möglich zu sein, wobei nicht ausgehärtete Adhäsivmaterialien zehnmal schneller penetrieren (Putzeys *et al.* 2018). Es empfiehlt sich für kommende Studien sich mit einer Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit zu beschäftigen sowie weitergehende Untersuchungen und Prüfverfahren der Pasten am Dentin durchzuführen. Von großem Interesse wären auch die Untersuchung der Vickershärte im Vergleich zum nativen Schmelz sowie die Mikrozugfestigkeit der Verbundbereiche. Für die Haftwerte an Dentin könnte die Anwendung der AAP in Kombination mit einer kürzlich erfolgreich nachgewiesenen „Prime and Rinse“ Technik (Li *et al.* 2019) vielversprechend sein. Inwiefern die Methodik hinsichtlich der Herstellung einer reproduzierbaren Flüssigkeitsmenge und den Bruchpräparaten optimierbar ist, kann nicht abschließend beantwortet werden. Trotz der gewählten, schwierigen Methodik und techniksensitiver Materialien entstanden eindeutige Ergebnisse, deren Interpretation eine innovative, wissenschaftliche Bedeutung gewinnt.

Schlussfolgerungen aus den Versuchsergebnissen

Adhäsiv in mg	Hydroxylapatit pulver in mg	spaltfreier Verbund mit Ätzung	Spaltbildung ohne Ätzung (Schmelz)	Oberfläche nach Thermocycling	Verbund nach Hybridzone Thermocycling	Dentin gefüllt	Applikationsform	Eignung Schmelz Dentin
Adhese								
Universal Kalident	+ 30	Ja	Ja	stabil	stabil	Ja	Stift (2mg)	++ +
first								
Scotchbond Universal	+ 30	Ja	Ja	stabil	stabil	Ja	Flasche (5ml)	+ +
Kalident		Ja	Ja	stabil	stabil	Nein		
first								
Optibond eXTRA	+ 30	Ja	Nein	instabil	stabil	Ja	2 Flaschen	+ ++
Kalident		Ja	Ja	instabil	stabil	Nein		
first								
Clearfil Universal	30	Ja	Ja	stabil	stabil	Ja	Flasche (5ml)	+ +
Bond Quick + Kalident		Ja	Ja	stabil	stabil	Nein		
first								
Adhese Universal	+ 30	Ja	Nein	stabil	stabil	Ja	Stift (2mg)	++ k.A.
HAP 1		Ja	Ja	stabil	stabil	Nein		
Scotchbond Universal	+ 30	Ja	Ja	stabil	stabil	Ja	Flasche (5ml)	+ k.A.
HAP 1		Ja	Ja	stabil	stabil	Nein		
Optibond								
eXTRA	+ 30	Ja	Nein	instabil	stabil	Ja	2 Flaschen (+ ++
HAP 1		Ja	Ja	instabil	stabil	Nein		
Clearfil								
Universal	30	Ja	Ja	stabil	stabil	Ja	Flasche (5ml)	+++
Bond Quick + HAP 1		Ja	Ja	stabil	stabil	Ja		
Adhese								
Universal	+ 30	Ja	k.A.	stabil	stabil	Ja	Stift (2mg)	++ k.A.
FAP		Ja	Ja	stabil	stabil	Nein		
Scotchbond	+ 30	Ja	Ja	stabil	stabil	Ja	Flasche (5ml)	+ k.A.
Universal	+ 30	Ja	k.A.	stabil	stabil	Nein		
FAP		Ja	Ja	stabil	stabil	Ja		
Optibond								
eXTRA	+ 30	Ja	k.A.	stabil	stabil	Ja	2 Flaschen (+ k.A.
FAP		Ja	Ja	stabil	stabil	Nein		
Clearfil								
Universal	30	Ja	k.A.	Sehr stabil	stabil	Ja	Flasche (5ml)	+++ k.A.
Bond Quick + FAP		Ja	Ja	Sehr stabil	stabil	Nein		
G-Premio								
Kalident	+ 15	Ja	Ja	Nein	stabil	k.A.	Flasche (5ml)	k.A.
Futurabond								
U + Kalident	30	k.A.	k.A.	k.A.	stabil	k.A.	Single Dosis	k.A.
Universal								
Bond Kalident	+ 30	k.A.	k.A.	k.A.	stabil	k.A.	2 Flaschen (k.A.

Tab. 5.1: Tabellarische Übersicht über die Ergebnisse der vorliegenden Studie und deren Interpretation bezüglich einer Eignung (sehr gut (+++), gut (++) , mäßig (+)) der experimentellen Adhäsivapatitpasten an Schmelz und Dentin. Die Adhäsivsysteme, die bereits in den Vorversuchen ausgeschlossen wurden sind hierbei rot markiert.

6 Literaturverzeichnis

- 1 **Arnold WH (2006)** Mikromorphologie und Molekularbiologie der Dentinogenese und Amelogenese. Dtsch Zahnärztl Z 61: 524-534
- 2 **Aydın B, Pamir T, Baltacı A, Orman MN, Turk T (2015)** Effect of storage solutions on microhardness of crown enamel and dentin. Eur J Dent 9(2): 262-266
- 3 **Bandekar S, Patil S, Dudulwar D, Moogi PP, Ghosh S, Kshirsagar S (2019)** Remineralization potential of fluoride, amorphous calcium phosphate-casein phosphopeptide, and combination of hydroxylapatite and fluoride on enamel lesions: An *in vitro* comparative evaluation. J Conserv Dent 22(3): 305-309
- 4 **Başaran G, Ozer T, Devicioğlu Kama J (2009)** Comparison of a recently developed nanofiller self-etching primer adhesive with other self-etching primers and conventional acid etching. Eur J Orthod 31(3): 271-275.
- 5 **Boeck G (2020)** Säuren und Basen: Definition, pH-Wert und Säurestärke. Abgerufen 25. Juni 2020 von <https://viamedici.thieme.de/lernmodule/chemie/>.
- 6 **Braga RR, Ballester RY, Ferracane JL (2005)** Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin composites: A systematic review. Dent Mater 21(10): 962-970
- 7 **Brunton PA, Davies RP, Burke JL, Smith A, Aggeli A, Brookes SJ, Kirkham J (2013)** Treatment of early caries lesions using biomimetic self-assembling peptides – a clinical safety trial. Braz Dent J 215(4): E6
- 8 **Cardenas AFM, Armas-Veja A, Rodriguez Villarreal JP, Siqueira FSF, Muniz LP, Campos VS, Reis A, Loguercio AD (2019)** Influence of the mode of application of universal adhesive systems on adhesive properties to fluorotic enamel. Braz Oral Res 33: e120.
- 9 **Carrilho E, Cardoso M, Marques Ferreira M, Marto CM, Paula A, Coelho AS (2019)** 10-MDP Based Dental Adhesives: Adhesive Interface Characterization and Adhesive Stability-A Systematic Review. Materials (Basel) 12(5): E790.
- 10 **Carvalho RM, Mendonça JS, Santiago SL, Silveira RR, Garcia FC, Tay FR, Pashley DH (2003)** Effects of HEMA/solvent combination on bond strength to dentin. J Dent Res 82(8): 597-601
- 11 **Chen C, Niu LN, Xie H, Zhang ZY, Zhou LQ, Jiao K, Chen JH, Pashley DH, Tay FR (2015)** Bonding of universal adhesives to dentine – old wine in new bottles? J Dent 43(5): 525-536.

- 12 **Cochrane NJ, Reynolds EC (2012)** Calcium Phosphopeptides — Mechanisms of Action and Evidence for Clinical Efficacy. *Adv Dent Res* 24(2): 41-47.
- 13 **Comar LP, Souza BM, Gracindo LF, Buzalaf MA, Magalhães AC (2013)** Impact of Experimental Nano-HAP Pastes on Bovine Enamel and Dentin Submitted to a pH Cycling Model. *Braz Dent J* 24(3): 273-278
- 14 **Da Silva TSP, de Castro RF, Magno MB, Maia LC, Silva E Souza MHD Júnior (2018)** Do HEMA-free adhesive systems have better clinical performance than HEMA-containing systems in noncarious cervical lesions? A systematic review and meta-analysis. *J Dent* 74: 1-14.
- 15 **De Carvalho FG, Vieira BR, Santos RL, Carlo HL, Lopes PQ, de Lima BA (2014)** In Vitro Effects of Nano-hydroxyapatite Paste on Initial Enamel Carious Lesions. *Pediatr Dent* 36(3): 85-89.
- 16 **De Melo Alencar C, de Paula BLF, Guanipa OMI, Baraúna MM, Martins SC, Cople ML (2019)** Clinical efficacy of nano-hydroxyapatite in dentin hypersensitivity: A systematic review and meta-analysis. *J Dent* 82: 11-21.
- 17 **De Munck J, Van Meerbeek LK, Peumans M, Poitevin A, Lambrechts P, Braem M et al (2005)** A critical review of the durability of adhesion to tooth tissue: methods and results. *J Dent Res* 84(2): 118- 132
- 18 **De Wald JP (1997)** The use of extracted teeth for in vitro bonding studies: A review of infection control considerations. *Dent Mater* 13(2): 74-81
- 19 **Demito CF, Costa JVD, Fracasso MLC, Ramos AL (2019)** Efficacy of fluoride associated with nano-hydroxyapatite in reducing enamel demineralization adjacent to orthodontic brackets: in situ study. *Dental Press J Orthod* 24(6): 48-55.
- 20 **Elkaffas AA, Hamama HHH, Mahmoud SH (2018)** Do universal adhesives promote bonding to dentin? A systematic review and meta analysis. *Restor Dent Endod* 43(3): e29.
- 21 **Eppe M (2018)** Review of potential health risks associated with nanoscopic calcium phosphate. *Acta Biomater* 77: 1-14.
- 22 **Esteves-Oliveira M, Santos NM, Meyer-Lueckel H, Wierichs RJ, Rodrigues JA (2017)** Caries-preventive effect of anti-erosive and nano-hydroxyapatite-containing toothpastes in vitro. *Clin Oral Investig* 21(1): 291-300.
- 23 **Feitosa VP, Ogliari FA, Van Meerbeek B, Watson TF, Yoshihara K, Ogliari AO, Sinhoreti MA, Correr AB, Cama G, Sauro S (2014)** Can the Hydrophilicity of Functional Monomers affect chemical Interaction? *J Dent Res* 93(2): 201-206.

- 24 **Frankenberger R, Heidemann D, Staehle HJ, Hellwig E, Blunck U, Hickel R (2014)** Neue Begriffe in der restaurativen Zahnheilkunde. Dtsch Zahnärztl Z 69: 722-734
- 25 **Frankenberger R, Lohbauer U, Roggendorf MJ, Naumann M, Taschner M (2008)** Selective enamel etching reconsidered: better than etch-and-rinse and self-etch? J Adhes Dent 10(5): 339-344
- 26 **Frankenberger R, Tay FR (2005)** Self-etch vs etch-and-rinse adhesives: effect of thermomechanical fatigue loading on marginal quality of bonded resin composite restorations. Dent Mater 21(5): 397-412
- 27 **Fu J, Saikaew P, Kawano S, Carvalho RM, Hannig M, Sano H, Selimovic D (2017)** Effect of air-blowing duration on the bond strength of current one-step adhesives to dentin. Dent Mater 33(8): 895-903
- 28 **Generosi A, Rau JV, Rossi Albertini V, Paci B (2010)** Crystallization process of carbonate substituted HAP nanoparticles in toothpastes upon physiological conditions. J Mater Sci: Mater Med 21: 445-450
- 29 **Hanabusa M, Mine A, Kuboki T, Momoi Y, Van Ende A, Van Meerbeek B, De Munck J (2012)** Bonding effectiveness of a new multimode adhesive to enamel and dentin. J Dent 40(6): 475-84
- 30 **Hannig M, Hannig C (2010)** Nanomaterials in preventive dentistry. Nat Nanotechnol 5(8): 565-569
- 31 **Hannig M, Hannig C (2012)** Nanotechnology and its role in caries therapy. Adv Dent Res 24(2): 53-57
- 32 **Hannig M, Hannig C (2014)** Possibilities and limitations of enamel regeneration – an up-to-date overview. Dtsch Zahnärztl Z 69(3): 131-142
- 33 **Hashimoto M, Nakamura K, Kaga M, Yawaka Y (2008)** Crystal growth by fluoridated adhesive resins. Dent Mater 24(4): 457-463
- 34 **Hellwig E, Klimek J, Attin T (Hrsg) (2013)** Einführung in die Zahnerhaltung: Prüfungswissen Kariologie, Endodontologie und Parodontologie. 6. Auflage, Deutscher Zahnärzteverlag, Köln.
- 35 **Hirai K, Tsujimoto A, Nojiri K, Ueta H, Takamizawa T, Barkmeier W, Latta M., Miyazaki M (2017)** Influence of photoirradiation conditions on dentin bond durability and interfacial characteristics of universal adhesives. Dent Mater J 36(6): 747-754
- 36 **Hoshika S, Kameyama A, Suyama Y, De Munck J, Sano H, Van Meerbeek B (2018)** GPDM and 10 MDP based self etch adhesives bonded to bur cut and uncut enamel – immediate and aged μ Tbs. J Adhes Dent 20(2): 113-120

- 37 **Howard D, Buttery LD, Shakesheff KM, Roberts SJ (2008)** Tissue engineering: strategies, stem cells and scaffolds. *J Anat* 213(1): 66-72.
- 38 **Hu B, Unda F, Bapp-Kuchler S, Jimenez L, Wang XJ, Haikel Y, Wang SL, Lesot H (2006)** Bone marrow cells can give rise to Ameloblast like cells. *J Dent Res* 85(5): 416-421
- 39 **Hu ML, Zheng G, Zhang YD, Yan X, Li XC, Lin H (2018)** Effect of desensitizing tooth-pastes on dentine hypersensitivity: a systematic review and meta-analysis. *J Dent* 75: 12-21.
- 40 **Huang S, Gao S, Cheng L, Yu H (2011)** Remineralization potential of nano hap on initial enamel lesions – in vitro. *Caries Res* 45(5): 460-468.
- 41 **Iqbal P, Preece JA, Mendes PM (2012)** Nanotechnology: the “top-down” and “bottom-up” approaches. *Supramolecular chemistry: from molecules to nanomaterials*.
- 42 **Jayasudha, Baswaraj, Navin HK, Prasanna KB (2014)** Enamel regeneration – current progress and challenges. *J Clin Diagn Res* 8(9): 6-9
- 43 **Kanerva L, Jolanki R, Leino T, Estlander T (1995)** Occupational allergic contact dermatitis from 2-hydroxyethylmethacrylate and ethylene glycol dimethacrylate in a modified acrylic structural adhesive. *Contact Dermatitis* 33: 84-89
- 44 **Kasraei SH, Atai M, Khamverdi Z, Khalegh Nejad S (2009)** Effect of nanofiller addition to an experimental dentin adhesive on microtensile bond strength to human dentin. *J Dent* 6(2): 91-96.
- 45 **Kensche A, Pötschke S, Hannig C, Richter G, Hoth-Hannig W, Hannig M (2016)** Influence of calcium phosphate and apatite containing products on enamel erosion. *The Scientific World Journal* 2016
- 46 **Kerr Corporation® (2020)** Optibond™ eXTRa Technologie. Abgerufen 31.01.2021 von <https://www.kerrdental.com/de-de/zahnaerztliche-restaurationsprodukte/optibond-extra-universal-zahnaerztliche-haftvermittler#technologie>.
- 47 **Khan AS, Syed MR (2019)** A review of bioceramics-based dental restorative materials. *Dent Mater J* 38(2): 163-176
- 48 **Kheur M, Kantharia N, Lakha T, Kheur S, Al-Haj Husain N, Özcan M (2020)** Evaluation of mechanical and adhesion properties of glass ionomer cement incorporating nano-sized hydroxyapatite particles. *Odont* 108(1): 66-73
- 49 **Kim EC, Park H, Lee SI, Kim SY (2015)** Effect of the acidic dental resin monomer 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate on odontoblastic differentiation of human dental pulp cells. *Basic Clin Pharmacol Toxicol* 117(5): 340-349.

- 50 **Kugel G, Ferrari M (2000)** The Science of Bonding: from first to sixth generation. J Am Dent Assoc 131: 20-25
- 51 **Kuilong Lv, Zhang, J, Meng X, Li X (2007)** Remineralization effect of the nano-HA toothpaste on artificial caries. Key Engineering Materials 330–332: 267–270.
- 52 **Lelli M, Putignano A, Marchetti M, Foltran I, Mangani F, Procaccini M, Roveri N, Orsini G (2014)** Remineralization and repair of enamel surface by biomimetic Zn-carbonate hydroxyapatite containing toothpaste: a comparative in vivo study. Front Physiol 5: 333
- 53 **Li L, Pan H, Tao J, Xu X, Mao C, Gu X, Tang R (2008)** Repair of enamel by using hydroxyapatite nanoparticles as the building blocks. J Mater Chem 18: 4079-4084
- 54 **Li M, Xu J, Zhang L, Wang C, Jin X, Hong Y, Fu B, Hannig M (2019)** Effect of a novel prime-and-rinse approach on short- and long-term dentin bond strength of self-etch adhesives. Eur J Oral Sci 127(6), 547-555
- 55 **Li Q, Zhang S, Sui Y, Fu X, Li Y, Wei S (2019)** Sequential stimulation with different concentrations of BMP4 promotes the differentiation of human embryonic stem cells into dental epithelium with potential for tooth formation. Stem Cell Res Ther 10(1): 276
- 56 **Liu Y, Jiang M, Hao W, Liu W, Tang L, Liu H, Jin Y (2013)** Skin epithelial cells as possible substitutes for ameloblasts during tooth regeneration. J Tissue Eng Regen Med 7(12): 934-943
- 57 **Llena C, Forner L, Baca P (2009)** Anticariogenicity of casein phosphopeptide-amorphous calcium phosphate: a review of the literature. J Contemp Dent Pract 10(3): 1-9
- 58 **Lönnroth EC, Wellendorf H, Ruyter E (2003)** Permeability of different types of medical protective gloves to acrylic monomers. Eur J Oral Sci 111(5): 440-446
- 59 **Lüllmann-Rauch R, Paulsen F (Hrsg) (2012)** Taschenlehrbuch Histologie. 4. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York
- 60 **Marchesi G, Frassetto A, Mazzoni A, Apolonio F, Diolosà M, Cadenaro M, Di Lenarda R, Pashley DH, Tay F, Breschi L (2014)** Adhesive Performance of a multimode adhesive system 1-year in vitro study. J Dent 42(5): 603-612.
- 61 **Matsui N, Takagaki T, Sadr A, Ikeda M, Ichinose S, Nikaido T, Tagami J (2015)** The role of MDP in a bonding resin of a two-step self-etching adhesive system. Dent Mater J 34(2): 227-233

- 62 **Melo MA, Cheng L, Zhang K, Weir MD, Rodrigues LK, Xu HH (2013)** Novel dental adhesives containing nanoparticles of silver and amorphous calcium phosphate. *Dent Mater* 29(2): 199-210
- 63 **Min JH, Kwon HK, Kim BI (2011)** The addition of nanosized HAP to sports drinks to inhibit dental erosion. *J Dent*. 39(9): 629-635
- 64 **Moritake N, Takamizawa T, Ishii R, Tsujimoto A, Barkmeier WW, Latta MA, Miyazaki M (2019)** Effect of active application on bond durability of universal adhesives. *Oper Dent* 44(2): 188-199
- 65 **Moszner N, Hirt T (2012)** New polymer-chemical developments in clinical dental polymer materials: enamel-dentin adhesives and restorative composites. *J Polym Sci A* 50(21) 4369-4402
- 66 **Muñoz MA, Luque I, Hass V, Reis A, Loguercio AD, Bombarda NH (2013)** Immediate bonding properties of universal adhesives to dentine. *J Dent* 41(5): 404-411
- 67 **Muñoz MA, Luque-Martinez I, Malaquias P, Hass V, Reis A, Campanha NH, Loguercio AD (2015)** In vitro longevity of bonding properties of universal adhesives to dentin. *Oper Dent* 40(3): 282-292
- 68 **Nozari A, Ajami S, Rafiei A, Niazi E (2017)** Impact of nano hydroxyapatite, nano silver fluoride and sodium fluoride varnish on primary teeth enamel remineralization: an in vitro study. *J Clin Diagn Res* 11(9): 97-100
- 69 **Okulus Z, Voelkel A (2017)** Mechanical properties of experimental composites with different calcium phosphates fillers. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* 78: 1101-1108
- 70 **Pandya M, Diekwisch TGH (2018)** Enamel biomimetics – fiction or future of dentistry? *Int J Oral Sci* 11(1): 8
- 71 **Papadogiannis D, Dimitriadi M, Zafiropoulou M, Gaintantzopoulou MD, Eliades G (2019)** Universal adhesives: setting characteristics and reactivity with dentin. *Mater* 12(10) : 1720
- 72 **Paranjpe A, Bordador LC, Wang MY, Hume WR, Jewett A (2005)** Resin monomer 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) is a potent inducer of apoptotic cell death in human and mouse cells. *J Dent Res* 84(2): 172-177
- 73 **Pashley DH, Tay FR (2001)** Aggressiveness of contemporary self-etching adhesives. Part II: etching effects on unground enamel. *Dent Mater* 17: 430-444.
- 74 **Pei D, Meng Y, Li Y, Liu J, Lu Y (2019)** Influence of nano-hydroxyapatite containing desensitizing toothpastes on the sealing ability of dentinal tubules and bonding performance of self-etch adhesives. *J Mech Behav Biomed Mater* 91: 38-44

- 75 **Pei DD, Liu SY, Yang HY, Gan J, Huang C (2017)** Effect of nanohydroxyapatite desensitizing paste application on dentin bond strength of three self etch adhesive systems. *Chin J Stom* 52(5): 278-282
- 76 **Perdigão J (2010)** Dentin bonding-variables related to the clinical situation and the substrate treatment. *Dent Mater* 26(2): 24-37
- 77 **Perdigão J, Frankenberger R, Rosa BT, Breschi L (2000)** New trends in dentin/enamel adhesion. *Am J Dent* 13: 25-30
- 78 **Perdigão J, Swift Jr EJ, Walter R (2014)** Fundamental concepts of enamel and dentin adhesion. In: Ritter A, Boushell L, Walter R (eds) *Sturdevant's Art and Science of Oper Dent* 6, Elsevier Health Sciences.
- 79 **Peumans M, De Munck J, Mine A, Van Meerbeek B (2014)** Clinical effectiveness of contemporary adhesives for the restauration of non carious cervical lesions. *Dent Mater* (10): 1089-1103.
- 80 **Poggio C, Lombardini M, Vigorelli P, Colombo M, Chiesa M (2014)** The role of different toothpastes on preventing dentin erosion. *Scanning* 36(3): 301-310
- 81 **Porcelli HB, Maeda FA, Silva BR, Miranda WG Jr, Cardoso PE (2015)** Remineralizing agents effects on acid softened enamel. *Gen Dent* 63(4): 73-76
- 82 **Putzeys E, Duca RC, Coppens L, Vanoirbeek J, Godderis L, Van Meerbeek B, Van Landuyt KL (2018)** In vitro transdental diffusion of monomers from adhesives. *J Dent* 75: 91-97
- 83 **Reimer L, Pfeifferkorn G (1977)** *Rasterelektronenmikroskopie*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2. Auflage
- 84 **Rodgers P. (2006)** Nanoelectronics: Single file. *Nat Nanotechnol*
- 85 **Rosa WL, Piva E, Silva AF (2015)** Bond strength of universal adhesives: a systematic review and meta analysis. *J Dent* 43(7): 765-776.
- 86 **Roveri N, Battistella E, Bianchi CL, Foltran I, Foresti E, Iafisco M, Lelli M, Naldoni A, Palazzo B, Rimondini L (2009)** Surface enamel remineralization: biomimetic apatite nanocrystals and fluoride ions different effects. *J Nanomat*
- 87 **S&C Polymer Silikon- und Composite Spezialitäten GmbH, Merz Dental GmbH (2005)** Nano-Apatit-Füllstoffe enthaltende härtbare Restaurationsmaterialien (DE 102004025030A1). Deutsches Patent- und Markenamt. Abgerufen 25. Juni 2020 von <https://register.dpma.de/dpmaregister/pat/register?akz=1020040250308>.

- 88 **Saikaew P, Chowdhury AF, Fukuyama M, Kakuda S, Carvalho RM, Sano H (2016)** The effect of dentine surface preparation and reduced application time of adhesive on bond strength. *J Dent* 47: 63-70
- 89 **Schlagenhauf U, Kunzelmann KH, Hannig C, May T, Hösl H, Gratza M, Viergutz G, Nazet M, Schamberger S, Proff P (2019)** Impact of a non-fluoridated microcrystalline hydroxyapatite dentifrice on enamel caries progression in highly caries-susceptible orthodontic patients: a randomized, controlled 6- month trial. *J Investig Clin Dent* 10(2): e12399
- 90 **Seidel A (2016)** Untersuchungen zur Schmelzregeneration mit Apatitpasten und Adhäsiv-Apatitpasten. Med Diss Homburg Universität des Saarlandes
- 91 **Sia CF, Levey C (2018)** HEMA-free or HEMA-containing adhesive systems for non-carious cervical lesions. *Evid Based Dent* 19(4): 114-115
- 92 **Soares LE, da Silva Magalhães J, Marciano FR, Lobo AO (2018)** Surface characteristics of a modified acidulated phosphate fluoride gel with nano-hydroxyapatite coating applied on bovine enamel subjected to an erosive environment. *Microsc Res Tec* 81(12): 1456-1466
- 93 **Söderholm KJM (1991)** Correlation of in vivo and in vitro performance of adhesive restorative materials: a report of the ASC MD156 task group on test methods for the adhesion of restorative materials. *Dent Mater* 7(2): 74-83
- 94 **Sofan E, Sofan A, Palaia G, Tenore G, Romeo U, Migliau G (2017)** Classification review of dental adhesive systems: from the IV generation to the universal type. *Ann Stomatol* 8(1): 1-17.
- 95 **Souza BM, Comar LP, Vertuan M, Fernandes Neto C, Buzalaf MA, Magalhães AC (2015)** Effect of an experimental paste with hydroxyapatite nanoparticles and fluoride on dental demineralisation and remineralisation in situ. *Caries Res* 49(5): 499-507
- 96 **Stape THS, Wik P, Mutluay MM, Al-Ani AAS, Tezvergil-Mutluay A (2018)** Selective dentin etching: a potential method to improve bonding effectiveness of universal adhesives. *J Mech Behav Biomed Mater* 86: 14-22
- 97 **Swarup JS, Rao A (2012)** Enamel surface remineralization using synthetic nano-HAP. *Contemp Clin Dent* 3(4): 433-436.
- 98 **Takahashi M, Nakajima M, Hosakaa K, Ikedab M, Foxton RM, Tagami J (2011)** Long-term evaluation of water sorption and ultimate tensile strength of HEMA containing/ free-one step self etch adhesives. *J Dent* 2011 39 (7): 506-512

- 99 **Takamizawa T, Barkmeier WW, Tsujimoto A, Suzuki T, Scheidel DD, Erickson RL, Latta MA, Miyazaki M (2016)** Influence of different pre-etching times on fatigue strength of self-etch adhesives to dentin. *Eur J Oral Sci* 124(2): 210-218
- 100 **Talaat DA, Abdelrahman AA, Abdelaziz RH, Nagy D (2018)** Effect of two remineralizing agents on initial caries-like lesions in young permanent teeth: an in vitro study. *J Contemp Dent Pract* 19(10): 1181-1188.
- 101 **Taschner M, Nato F, Mazzoni A, Frankenberger R, Falconi M, Petschelt A, Breschi L (2012)** Influence of preliminary etching on the stability of bonds created by one-step self-etch bonding systems. *Eur J Oral Science* 120(3): 239-48.
- 102 **Taschner M, Nato F, Mazzoni A, Frankenberger R, Krämer N, Di Lenar-da R, Petschelt A, Breschi L (2010)** Role of preliminary etching for one-step self-etch adhesives. *Eur J Oral Sci* 118(5): 517-524.
- 103 **Tauscher S, Angermann J, Catel Y, Moszner N (2017)** Evaluation of alternative monomers to HEMA for dental application. *Dent Mater* 33(7): 857-865
- 104 **Tay FR, Pashley DH (2003)** Have dentin adhesives become too hydrophilic? *J Can Dent Assoc* 69(11): 726-731.
- 105 **Tezvergil-Mutluay A, Agee KA, Hoshika T, Uchiyama T, Tjaderhane L, Breschi L, Mazzoni A, Thompson JM, McCracken CE, Looney SW, Tay FR, Pashley DH (2011)** Inhibition of MMPs by alcohols. *Dent Mater* 27: 926-933.
- 106 **Thimmaiah C, Shetty P, Shetty SB, Natarajan S, Thomas NA (2019)** Comparative analysis of the remineralization potential of CPP-ACP with fluoride, tri-calcium phosphate and nano hydroxyapatite using SEM/EDX – an in vitro study. *J Clin Exp Dent* 11(12): e1120-e1126
- 107 **Tschope P, Zandim DL, Martus P, Kielbassa AM (2011)** Enamel and dentin remineralization by nano-hydroxyapatite toothpastes. *J Dent* 39(6): 430-437
- 108 **Van Landuyt KL, De Munck J, Snauwaert J, Coutinho E, Poitevin A, Yoshida Y, Inoue S, Peumans M, Suzuki K, Lambrechts P, Van Meerbeek B (2005)** Monomer solvent phase separation in one step self etch adhesives. *J Dent Res* 84(2): 183-188
- 109 **Van Landuyt KL, Snauwaert J, De Munck J, Peumans M, Yoshida Y, Poitevin A, Coutinho E, Suzuki K, Lambrechts P, Van Meerbeek B (2007)** Systematic review of the chemical compositions of contemporary dental adhesives. *Biomater* 28(26): 3757-3785

- 110 **Van Landuyt KL, Snauwaert J, Peumans M, De Munck J, Lambrechts P, Van Meerbeek B (2008)** The role of HEMA in one step self etch adhesives. *Dent Mater* 24(10): 1412-1419
- 111 **Van Meerbeek B, De Munck J, Yoshida Y, Inoue S, Vargas M, Vijay P, Van Landuyt K, Lambrechts P, Vanherle G (2003)** Buonocore memorial lecture. Adhesion to enamel and dentin: current status and future challenges. *Oper Dent* 28(3): 215-235
- 112 **Van Meerbeek B, Vanherle G, Lambrechts P, Braem M (1992)** Dentin- and enamel-bonding agents. *Curr Opin Dent* 2: 117-127
- 113 **Vijayasankari V, Asokan S, Geetha Priya PR (2019)** Evaluation of remineralisation potential of experimental nano-HAP pastes. *Eur Arch Paediatr Dent* 20(6): 529-536
- 114 **Vyavhare S, Sharma DS, Kulkarni VK (2015)** Effect of three different pastes on remineralization of initial enamel lesion: an in vitro study. *J Clin Pediatr Dent* 39(2): 149-160
- 115 **Wagner A, Wendler M, Petschelt A, Belli R, Lohbauer U (2014)** Bonding performance of universal adhesives in different etching modes. *J Dent* 42(7): 800-807
- 116 **Wang C, Zhang Y, Wei J, Wei S (2012)** Effects of different pH conditions on enamel erosion repair by nano fluorapatite pastes. *J Nanosci Nanotechnol* 12(9): 7346-7353
- 117 **Wang L, Magalhaes AC, Francisconi-dos-Rios LF, Calabria MP, Araujo DFG, Buzalaf MAR, Lauris JRP, Pereira JC (2016)** Treatment of dentin hypersensitivity using nanohydroxyapatite pastes: a randomized three-month clinical trial. *Oper Dent* 41(4): 93-101
- 118 **Wang R, Shi Y, Li T., Pan Y, Cui Y, Xia W (2017)** Adhesive interfacial characteristics and the related bonding performance of four self-etching adhesives with different functional monomers applied to dentin. *J Dent* 62: 72-80
- 119 **Xu R, Zhou Y, Zhang B, Shen J, Gao B, Xu X, Ye L, Zheng L, Zhou X (2015)** Enamel regeneration in making a bioengineered tooth. *Curr Stem Cell Res Ther* 10(5): 434-442
- 120 **Yamagishi K, Onuma K., Suzuki T, Okada F, Tagami J, Otsuki M, Senawangse P (2005)** A synthetic enamel for rapid tooth repair. *Nature* 433(7028): 819
- 121 **Yamauchi K., Tsujimoto A, Jurado C.A, Shimatani Y, Nagura Y, Taka-mizawa T, Barkmeier W.W, Latta M.A, Miyazaki M (2019)** Etch-and-rinse vs self-etch mode for dentin bonding effectiveness of universal adhesives. *J Oral Sci* 61(4): 549-553

- 122 **Yoshida Y, Van Meerbeek B, Nakayama Y, Yoshioka M, Snauwaert J, Abe Y, Lambrechts P, Vanherle G, Okazaki M (2001)** Adhesion and decalcification of hydroxyapatite by carboxylic acids. *J Dent Res* 80(6): 1565-1569.
- 123 **Yoshida Y, Yoshihara K, Hayakawa S, Nagaoka N, Okihara T, Matsumoto T, Minagi S, Osaka A, Van Landuyt K, Van Meerbeek B (2012)** HEMA inhibits interfacial nanolayering of the functional monomer MDP. *J Dent Res* 91(11):1060-1065
- 124 **Yoshihara K, Hayakawa S, Nagaoka N, Okihara T, Yoshida Y, Van Meerbeek B (2018, a)** Etching efficacy of self etching functional monomers. *J Dent Res* 97(9): 1010-1016
- 125 **Yoshihara K, Nagaoka N, Hayakawa S, Okihara T, Yoshida Y, Van Meerbeek B (2018, b)** Chemical interaction of glycerophosphate dimethacrylate (GPDM) with hydroxyapatite and dentin. *Dent Mater* 34(7): 1072-1081
- 126 **Yoshihara K, Nagaoka N, Okihara T, Kuroboshi M, Hayakawa S, Maruo Y, Nishigawa G, De Munck J, Yoshida Y, Van Meerbeek B (2015)** Functional monomer impurity affects adhesive performance. *Dent Mater* 31(12): 1493-1501
- 127 **Yoshihara K, Yoshida Y, Nagaoka N, Fukegawa D, Hayakawa S, Mine A, Nakamura M, Minagi S, Osaka A, Suzuki K, Van Meerbeek B (2010)** Nano-controlled molecular interaction at adhesive interfaces for hard tissue reconstruction. *Acta Biomater* 6(9): 3573-3582.
- 128 **Zhafar MS, Ahmeed N (2015)** The effects of acid etching time on surface mechanical properties of dental hard tissues. *Dent Mater J* 34(3): 315-320
- 129 **Zhang L, Wang W, Wang C, Li M, Wang Z, Su Z, Fu B (2019)** Interaction of ACP and MDP and its effect on dentin bonding performance. *J Mech Behav Biomed Mater* 91: 301-308.
- 130 **Zhang W, Vazquez B, Oreadi D, Yelick PC (2017)** Decellularized tooth bud scaffolds for tooth regeneration. *J Dent Res* 96(5): 516-523
- 131 **Zheng LW, Linthicum L, DenBesten PK, Zhang Y (2013)** The similarity between human embryonic stem cell-derived epithelial cells and ameloblast-lineage cells. *Int J Oral Sci* 5(1): 1-6.
- 132 **Zhou J, Wurihan, Shibata Y, Tanaka R, Zhang Z, Zheng K, Li Q, Ikeda S, Gao P, Miyazaki T (2019)** Quantitative/qualitative analysis of adhesive-dentin interface in the presence of 10 MDP. *J Mech Behav Biomed Mater* 92: 71-78

- 133 **Zhou W, Liu S, Zhou X, Hannig M, Rupf S, Feng J, Peng X, Cheng L (2019)** Modifying adhesive materials to improve the longevity of resinous restorations. Int J Mol Sci 20(3)

7 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Matthias Hannig, der mir die Welt der zahnmedizinischen Forschung nähergebracht hat und mich dieses spannende Thema ergründen ließ. Als mein Doktorvater und Betreuer standen Sie mir in hohem Maße mit Ihrer Zeit und Ihrem Wissen zur Seite, was ich sehr zu schätzen weiß.

Weiterhin danke ich Herrn Norbert Pütz für die geduldige Einführung und die Anleitungen am Rasterelektronenmikroskop und Frau Dr. Lilia Lemke für die Betreuung im Forschungslabor und Ihre persönliche Unterstützung.

Ich danke der gesamten Forschungsabteilung AG Hannig, besonders Lilly Lemke, Norbert Pütz, Johanna Dudek, Jessica Schmitt-Bennewart, Jannis Ortges und Bashar Reda für viele inspirierende und schöne Stunden im Labor. Ich habe mich in Eurem Team von Beginn an sehr wohl gefühlt und werde die Zusammenarbeit mit Euch vermissen.

Zudem möchte ich Frau Silvia Klein danken, die sich stets um meine Anliegen bemüht hat.

Mein größter Dank gilt meiner Familie, insbesondere meinen Eltern und Patrick, meiner Schwester und meinen Großeltern. Ihr seid mein Antrieb, meine größte Unterstützung und steht mir immer bedingungslos zur Seite.

8 Lebenslauf

Aus datenschutzrechtlichen Gründen wird der Lebenslauf in der elektronischen Fassung der Dissertation nicht veröffentlicht.

9 Anhang

9.1 Abkürzungsverzeichnis

AAP	Adhäsivapatitpasten
AD Konzept	Adhäsion-Dekalzifikations Konzept
ACP	Amorphes Calcium-Phosphat
BMP	bone morphogenetic protein
BMP4	bone morphogenetic protein 4
BSE	backscattered electron
Bis GMA	Bisphenol A-Glycidyl Methacrylat
CHA	Carbonat substituiertes Hydroxylapatit
CP	Calcium-Phosphat
CPP	Casein-Phosphopeptid
DMS V	Fünfte Deutsche Mundgesundheitsstudie
DPSCs	dental pulp stem cells
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EDTA-Ca-Na ₂	Summenformel EDTA-Calcium-Salz
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy
F	Fluorid
FAP	Fluorapatit
FAP1	In der Studie verwendetes Fluorapatit

FGF	fibroblast growth factor
H ₂ O	Summenformel Wasser
HAP	Hydroxylapatit
HAP1	Hydroxylapatit von Sigma Aldrich
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
HESCS	human embryonic stem cells
HV	Vickershärte
GPDM	Glycerophosphat Dimethacrylat
KHN	knoop-hardness-number
3D SR Monomer	3D SR Monomer, Tokuyama
4-MET	4-[2(methacryloyloxy)ethoxycarbonyl] -phthalic acid
10 MDP	10-Methacryloyloxyethyl- Dihydrogenphosphat
MIX	50% BSE, 50% SE
MMPI	Matrix-Metalloproteinaseinhibitoren
MNT	Molekulare Nano-Technologie
NaF	Summenformel Natriumfluorid
NaH ₂ HPO ₄	Summenformel Dinatriumhydrogenphosphat
P 11-4	Oligopeptid 104

PAMAM	Polyamidamin
Phenyl-P	2-methacryloyloxyethylphenylhydrogen phosphate
REM	Rasterelektronenmikroskop
SE	Sekundärelektronen
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
WNT	wingless type

9.2 Materialliste

Adhese Universal	Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein
Airscaler	SonicFlex, KaVo Dental GmbH, Biberach an der Riß, Deutschland
Anmischblock	70x80mm, Omni Dent GmbH, Rodgau Nieder-Roden, Deutschland
Anmischschale Clearfil	Kuraray Noritake, Hattersheim, Deutschland
Aqua dest.	Rotilabo®, Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe, Deutschland
Clearfil Universal Bond Quick	Kuraray Noritake, Hattersheim, Deutschland
Diamantierter Separierer	Nr. 859.104.010 VPE 5, Komet, Lemgo, Deutschland

Digital Timer	EU 609-0128, VWR International, Darmstadt, Deutschland
Drucksprühflasche	Bürkle GmbH & Co KG, Freiburg, Deutschland
Einmalzahnbürste	„Happy Morning“, Hager Werken GmbH & Co KG, Duisburg, Deutschland
Ethanol, 70%	Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe, Deutschland
FAP 1	S&C Polymers, Elmshorn, Deutschland
Futurabond U	Voco GmbH, Mannheim, Deutschland
G-Premio	GC Europe, Leuven, Niederlande
HAP 1	Sigma Aldrich, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Heidemannspatel	PFIHS26, Hu-Friedy Mfg. Co., LLC., Frankfurt am Main, Deutschland
Kalident first	Kalichem SRL, Brescia, Italien
Kamera	Nikon D3100, Chiyoda, Japan
Kühlschrank, 4°C	CT 29311, Liebherr GmbH, Ochsenhausen, Deutschland
Luft	The Original Compressed Gas Duster Plus, Falcon Safety, Branchburg New Jersey, Amerika

Microbrush (silver)	Superfine, Brand GmbH & Co KG, Wertheim, Deutschland
Microbrush (white)	Kerr Hawe SA, Bioggio Schweiz
Mikrokanüle	Ultradent Dental-Medizinische Geräte GmbH & Co KG, Brunnthal, Deutschland
Mikropulverlöffel	VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland
Mikropulverspatel	VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland
Optibond eXTRa	Kerr Hawe SA, Bioggio, Schweiz
Phosphorsäure	Gel Etchant 37,5%, Kerr Hawe SA, Bioggio, Schweiz
Pinsel	Einwegpinsel, Omni Dent GmbH, Rodgau Nieder-Roden, Deutschland
Polymerisationslampe	Dentsply Smartlite PS, 5 W LED, 950 mW/cm ² , Dentsply DeTrey GmbH, Konstanz, Deutschland
Polier- und Schleifapparat	Phoenix 3000, Variable Speed Grinder- Polisher, Buehler ITW Test & Measurement GmbH, Esslingen am Neckar, Deutschland
Rasterelektronenmikroskop/EDX	ESEM XL 30, FEI Eindhoven, Niederlande

Reaktionsgefäße, 0,5 ml	Brand GmbH & Co KG, Wertheim, Deutschland
Schleifpapier, Körnung 250 - 2500	Buehler ITW Test & Measurement GmbH, Esslingen am Neckar, Deutschland
Scotchbond Universal	3M Espe AG, Landsberg am Lech, Deutschland
Silikonpolierer (Brownie)	Nr. 9608.204.030 VPE 10 Komet, Lemgo, Deutschland
Spritze, 3ml	BD Luerlock Syringe, Becton Dickinson GmbH, Heidelberg, Deutschland
Stereomikroskop	Motic SMZ -168, Motic Europe, Barcelona, Spanien
Steriles Wasser	Ampuwa Plastipur, Fresenius Kabi Deutschland GmbH, Bad Homburg, Deutschland
Thymol 0,1%	Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe, Deutschland
Thermocycler Willytec V 2.8	SD Mechatronik GmbH, Feldkirchen- Westerham, Deutschland
Tischkreissäge	Conrad Apparatebau Clausthal GmbH, Clausthal Zellerfeld, Deutschland
Transferpipette S	Brand GmbH & Co KG, Wertheim, Deutschland

Trennscheibe, diamantiert	Schott Diamantwerkzeuge GmbH, Stadtoldendorf, Germany
Tücher	Light Duty Tissue Wipers, One Ply White Wipers, VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland
Universal Bond	Tokuyama Dental Deutschland GmbH, Altenberge, Deutschland
Waage	Sartorius CP 423 S, d=0,001mg Sartorius Werkzeuge GmbH & Co KG, Göttingen, Deutschland
Well-Platten, 24er	Cellstar®, Greiner Bio-One GmbH, Frickenhausen, Deutschland
Winkelstück, rot	KaVo Gentle Power, Lux 25 LP, SN 07- 2017395, KaVo Dental GmbH, Biberach an der Riß, Deutschland